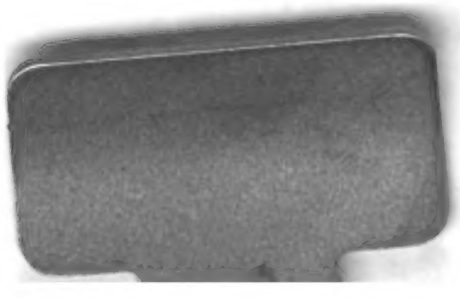
Lehrbuch der Chemie für den
Unterricht auf Universitäten
von
Friedr. Georg Wilh. Knapp

Chem.
122 md

Gorup



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Holzschnitte
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

Digitized by Google

LEHRBUCH

DER

CHEMIE

FÜR

DEN UNTERRICHT AUF UNIVERSITÄTEN

UND MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DES STANDPUNKTES

STUDIRENDER

MEDICINER

BEARBEITET

VON

Dr. E. F. v. GORUP-BESANEZ,

ordentlicher öffentlicher Professor der Chemie und Director des chemischen Laboratoriums an der Universität zu Erlangen.

IN DREI BÄNDEN.

ERSTER BAND.

ANORGANISCHE CHEMIE.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1859.

Digitized by Google

LEHRBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

FÜR

DEN UNTERRICHT AUF UNIVERSITÄTEN

UND MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DES STANDPUNKTES

STUDIRENDER

MEDICINER

BEARBEITET

VON

Dr. E. F. v. GORUP-BESANEZ,

ordentlicher öffentlicher Professor der Chemie und Director des chemischen Laboratoriums an der Universität zu Erlangen.

MIT 150 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1 8 5 9.

Digitized by Google

Die Herausgabe einer Uebersetzung in englischer, französischer und anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Digitized by Google

Vorwort.

Wer heutzutage ein Lehrbuch der Chemie schreibt, hat der Kritik gegenüber keinen leichten Stand. Ein derartiges Buch darf sicher darauf rechnen, mit einem gewissen Misstrauen aufgenommen und von der Mehrzahl Derjenigen, denen es in die Hände kommt, mit dem wenig ermuthigenden Ausrufe begrüsst zu werden: „Schon wieder ein neues Lehrbuch!“

In der That, unsere Literatur besitzt eine reiche Auswahl von zum Theil trefflichen Lehrbüchern der Chemie, und es erscheint deshalb die Frage, ob ein Bedürfniss zu einem neuen vorliege, sicherlich nicht ungerechtfertigt. Allein, wo es auf die Beantwortung dieser Frage ankommt, kann nicht die Zahl der vorhandenen derartigen Werke entscheiden, sondern es wird zunächst festzustellen sein, ob dieselben auf den Standpunkt aller Derjenigen, die sich für ihren Beruf Kenntnisse in der Chemie zu erwerben und dadurch auch auf ein Lehrbuch angewiesen sind, so eingehende Rücksicht nehmen, dass sie keine Lücke übrig lassen.

Es ist allerdings richtig, dass Niemand aus Lehrbüchern allein Chemie studiren kann, und dass beim Studium dieser Wissenschaft Vortrag und Experiment Hauptsache sind und bleiben werden. Allein den Lehrbüchern nur eine ganz untergeordnete Bedeutung im chemischen Unterrichte zuzugestehen, hiesse doch das Kind mit dem Bade ausschütten. Unter allen Umständen bleibt das Lehrbuch für die Recapitulation des Gehörten und Gesehenen wichtig; es wird aber zu diesem Zwecke nur dann mit Vortheil benutzt werden können, wenn sich die Art der Behandlung des Stoffes dem Vortrage des Lehrers und der Berufsrichtung des Lernenden möglichst anpasst.

Digitized by Google

Bei der ausserordentlich verschiedenen Vorbildung, bei dem verschiedenen Bedürfniss und bei den mannigfaltigen Berufskreisen Derjenigen, die die Hörsäle der Chemie an unseren Hochschulen füllen, ist es eine baare Unmöglichkeit, dass ein Lehrbuch dem Bedürfnisse eines so differenten Publicums entspreche, und dies ist auch der Grund, warum von dem in seiner Art unübertrefflichen kurzen Grundrisse der Chemie von Wöhler angefangen bis zu den grossen ausführlichen Werken von Graham-Otto, Berzelius und Gmelin keines der bewährteren das andere überflüssig machte, sie vielmehr recht wohl nebeneinander bestehen konnten. Ob nun neben diesen ein weiteres in seinem Umfange zwischen den kurzen Grundrissen und den voluminöseren Werken die Mitte haltendes in der Literatur noch Raum hat, ist eine Frage, die sich nur nach einer genaueren Würdigung des Bedürfnisses der auf Universitäten die Chemie in den Kreis ihrer Studien ziehenden Studirenden beantworten lässt.

Betrachten wir von diesem Standpunkte aus die vorhandenen bewährteren Lehrbücher, so finden wir, dass sie entweder nach ihrer Behandlung des Stoffes auf eine besondere Beziehung zu anderen Doctrinen, denen die Chemie Hülfswissenschaft ist, verzichten und ein möglichst grosses Publicum im Auge haben, wodurch sie allerdings bis zu einem gewissen Grade an allgemeiner Brauchbarkeit gewinnen, — oder dass sie vorzugsweise Technologie und Metallurgie, zuweilen auch Pharmacie berücksichtigen, wobei wir von den Specialwerken über technische, pharmaceutische, Agriculturchemie u. s. w. absehen und nur die Elementarwerke im Auge haben. Ein Lehrbuch der Chemie aber, welches vorzugsweise für den Gebrauch studirender Mediciner berechnet wäre, ist mir nicht bekannt. Wollte damit ein Lehrbuch der sogenannten medicinischen Chemie gemeint sein, in welchem von Theorien und Thatsachen nur das Platz fände, was für den praktischen Mediciner nächstes und unmittelbares Interesse bietet, so würde ich das Fehlen eines solchen nicht für eine Lücke ansehen können, und mich zur Ausfüllung derselben am allerwenigsten berufen fühlen; ich habe aber ein Lehrbuch der Chemie im Sinne, welches in der Art der Behandlung des Stoffes dem Standpunkte studirender Mediciner angepasst ist, und für ein solches dürfte, meinem Ermessen nach, wenn die Ausführung dem Grundgedanken entspräche, die Berechtigung zur Existenz allerdings zugestanden werden.

Der Versuch eines derartigen Lehrbuches ist es, welchen ich hiermit der Oeffentlichkeit übergebe. Seit 12 Jahren Vertreter der

Digitized by Google

Chemie an einer Hochschule, an der die grosse Mehrzahl der Chemie Hörenden aus Medicinern und Pharmaceuten besteht, habe ich vielfach Gelegenheit gehabt, einen näheren Einblick in das, was ersteren ganz besonders noth thut, und daher beim Unterrichte besonders hervorgehoben werden muss, — in ihre gewöhnliche Vorbildung für das Hören naturwissenschaftlicher Disciplinen, in ihre Wünsche und Bedürfnisse zu gewinnen, und dabei die Ueberzeugung erhalten, dass ein Lehrbuch der Chemie, zunächst für Mediciner geschrieben, an allgemeinen naturwissenschaftlichen, namentlich physikalischen Kenntnissen nichts oder nur höchst wenig voraussetzen darf, da auf den Gymnasien eine naturwissenschaftliche Vorbildung entweder gar nicht stattfindet, oder sie doch selten eine gründliche ist, und da ferner Experimentalchemie gewöhnlich schon im ersten Semester entweder gleichzeitig mit oder noch vor der Physik gehört wird. Ein derartiges Lehrbuch soll ferner möglichst streng die Ordnung einhalten, stets vom Bekannten zum Unbekannten überzugehen; es soll die Grundbegriffe und wichtigeren Theorien möglichst klar, ausführlich und die denkbaren Einwürfe des Lernenden anticipirend, entwickeln, und ausserdem dem Experimente und seiner Erläuterung eine ganz besondere Berücksichtigung schenken, mit der Beschränkung jedoch, dass darunter nur solche Experimente gemeint sind, die zur Erläuterung der Eigenschaften der Körper oder allgemeinerer wichtiger Gesetze dienen. Derartige Experimente sind für einen gedeihlichen Elementarunterricht in der Chemie ganz unentbehrlich, und auch ihre Beschreibung und wo möglich ihre Versinnlichung in einem Lehrbuche als Recapitulation und ausführlichere Erklärung des Gesehenen von nicht gering anzuschlagendem Werthe. Während ferner der Grundton der Behandlung in einem für Mediciner geschriebenen Lehrbuche stets ein derartiger sein soll, dass der Leser sich dabei bewusst bleibt, er solle in ein ihm noch fremdes Land eingeführt werden, müssen andererseits alle die Beziehungen, die sich zur Medicin im Allgemeinen und zur Physiologie insbesondere ergeben, hervorgehoben werden. Alles technologische Detail dagegen, jede umständlichere Beschreibung zweckmässiger Darstellungsmethoden, namentlich im Grossen, sind hier principiell auszuschliessen.

Dies sind die Gesichtspunkte, die mich bei der Bearbeitung des nun vorliegenden Lehrbuches leiteten.

In der Einleitung habe ich mich bemüht, die für das Verständniss des speciellen Theiles nöthigen physikalischen Lehren vom Aggregatzustande, der Cohäsion, dem Maass und Gewichte u. s. w.

sammt den praktischen Anwendungen derselben möglichst deutlich und in der für den Zweck eines für Anfänger bestimmten Elementarlehrbuches nöthigen Ausführlichkeit zu entwickeln. Dasselbe gilt von den stöchiometrischen Gesetzen. Diese erst im speciellen Theile an den Verbindungen selbst zu demonstriren, mag im Vortrage gerathen sein, allein die strengere Ordnung eines Lehrbuches und die nöthige Gliederung der einzelnen Sätze macht es nach meiner Ueberzeugung erforderlich, sie in einem besonderen Abschnitte zusammenzufassen. Studirt wird dieser Abschnitt, wie ich aus vielfacher Erfahrung weiss, gewöhnlich erst dann, wenn sich in dem Lernenden die Ueberzeugung Bahn bricht, dass er ohne Verständniss der Lehre von den Aequivalenten Chemie überhaupt nicht studiren und ebenso wenig dem Vortrage des Lehrers folgen könne. Ich habe auch hier mich auf den Standpunkt gestellt, nichts vorauszusetzen, und die Gesetze so deutlich wie möglich zu entwickeln. Sollten sachverständige Beurtheiler finden, dass ich hier des Guten zu viel gethan, so will ich diesen vielleicht verdienten Vorwurf jedenfalls leichter hinnehmen, als den entgegengesetzten, und mich damit trösten, dass ich Manchem Derjenigen, die das Buch benutzen, dadurch über die mir wohlbekannten Schwierigkeiten hinweghelfe, die sich bei Anfängern dem Verständniss der Mischungsgewichte entgegenstellen.

In der Bearbeitung des speciellen Theils bin ich dem Principe gefolgt, nicht erst die Elemente der Reihe nach abzuhandeln, sondern an jedes Element die Verbindungen desselben mit den bereits abgehandelten anzuschliessen.

Ich bin nicht der Ansicht, dass Holzschnitte in einem Lehrbuche von keinem Nutzen seien, weil aus Holzschnitten doch Niemand einen klaren Begriff von einem Experimente, einem Apparate oder dergl. gewinne. Dass aus Holzschnitten allein man nicht Experimente verstehen könne, ist ebenso richtig, als dass aus Lehrbüchern allein Niemand Chemie studiren kann. Insofern aber die Holzschnitte zur Recapitulation des Gesehenen dienen, insofern sie die in der Vorlesung wirklich und gerade so ausgeführten Experimente versinnlichen, sind sie von grossem Nutzen. Sie erfüllen dann vollkommen ihren Zweck, der kein anderer ist, als Gesehenes ins Gedächtniss zurückzurufen, wie dies zwar mit ebenso grossem Vortheil dadurch geschehen wird, dass der Lernende die in der Vorlesung ausgeführten Experimente, die Apparate u. dergl. zeichnet; aber für solche, welche nicht zeichnen können, ersetzt eben der Holzschnitt die Zeichnung, und zwar vollkommen.

Digitized by Google

Gute, die wichtigsten Experimente versinnlichende Holzschnitte halte ich daher für einen Vorzug eines Lehrbuches, und ganz besonders eines für Mediciner bestimmten. Das vorliegende ist ein derartiges, und zwar ein Lehrbuch der Experimentalchemie. In einem solchen muss das Experiment besondere Berücksichtigung finden. Es müssen nicht nur die wichtigeren Experimente beschrieben und wenn nöthig versinnlicht sein, sondern es sollen auch die Bedingungen ihres Gelingens und die zweckmässigste Art ihrer Ausführung hervorgehoben werden.

Eine andere Frage ist die, ob es zweckmässig ist, die Beschreibung der Experimente und die sie versinnlichenden Holzschnitte überall in den Text einzuschalten. Ich bin der Meinung, dass diese Einrichtung, die sich in allen mir bekannten Lehrbüchern findet, den logisch entwickelten und abgerundeten Vortrag der Eigenschaften der Körper u. s. w., überhaupt die succincte Behandlung des Gegenstandes vielfach beeinträchtigt, und die Lectüre eines derartigen Lehrbuches wenig angenehm und fesselnd macht.

In Folge dieser Ueberzeugung habe ich alles experimentelle Detail unter der Rubrik: „Chemische Technik und Experimente“ in der Art zusammengefasst, dass diese Rubrik nach der Beschreibung der Eigenschaften, des Vorkommens und der Darstellung der einzelnen wichtigeren Körper ihren Platz gefunden hat.

Diese Einrichtung machte es mir möglich, diesem Detail eine grössere Berücksichtigung zu schenken, als es sonst der Fall gewesen wäre. Unter der Rubrik: „Chemische Technik und Experimente“ findet sich eine genaue, fassliche Beschreibung der wichtigeren chemischen Apparate und Experimente, versinnlicht durch Holzschnitte, von denen an vierzig Originalholzschnitte sind. Da ich ferner überall die Bedingungen des Gelingens der Experimente und ihre zweckmässigste Ausführung hervorgehoben, und überhaupt in dieser Rubrik meine eigenen und fremden Erfahrungen in der experimentellen Technik niedergelegt habe, so kann dieser Theil des vorliegenden Lehrbuches gewissermassen als eine Anleitung zur Ausführung der wichtigeren Collegienversuche angesehen werden, die auch dem jüngeren, weniger erfahrenen Lehrer der Experimentalchemie willkommen sein dürfte, und die dem etwas weiter vorgeschrittenen und mit den nöthigen Apparaten versehenen Studirenden die Möglichkeit bietet, sich in der Ausführung einiger Experimente selbst zu versuchen.

Es versteht sich von selbst, dass das vorliegende Lehrbuch nicht die Tendenz hat, zum sogenannten Selbstunterrichte zu die-

nen; es soll vielmehr ein Elementarlehrbuch der Chemie für Mediciner sein, die auf Universitäten Vorlesungen über Chemie hören; jedoch werden die vorstehenden Erläuterungen und eine flüchtige Durchsicht des Buches selbst, dem Sachverständigen, wie ich hoffe die Ueberzeugung geben, dass es auch von Pharmaceuten und angehenden Chemikern mit Nutzen gebraucht werden könne.

Und so übergebe ich denn das Buch der Oeffentlichkeit. Sachverständige, aber nachsichtige Beurtheiler mögen entscheiden, inwiefern es mir gelungen ist, die mir gestellte Aufgabe zu lösen.

Erlangen, im April 1859.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichniss.

Seite

Einleitung 1
Allgemeine Eigenschaften der Körper 6
Theilbarkeit 6
Aggregatzustand 7
Cohäsion 13
Schwere und Wägbarkeit 20
Specifisches Gewicht 24
Chemische Verwandtschaft oder Affinität 31
Beziehungen der Wärme, des Lichtes und der Elektricität zur Affinität 41
a. Wärme 41
b. Licht 43
c. Elektricität 45
Theorie der chemischen Aequivalente. Stöchiometrie 47
Aequivalente der Grundstoffe 60
Raumverhältnisse bei der chemischen Vereinigung von Gasen 62
Von den Eigenschaften der Körper 64
Von den Krystallen 65
Heteromorphie, Polymorphie 68
Isomorphie 69
Amorphie 70
Allotropie 71
Specifische Wärme 71

Erster Theil.

Metalloide.

Sauerstoff 75
Chemische Technik und Experimente 81
Nomenclatur der Sauerstoffverbindungen 89
Wasserstoff 93
Chemische Technik und Experimente 99
Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff 109
Wasserstoffoxyd. Wasser 110
Chemische Technik und Experimente 115
Wasserstoffsuperoxyd 117
Stickstoff. Nitrogenium. Azotum 119
Chemische Technik und Experimente 121
Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff 124

Digitized by Google

Seite
Allgemeine Bemerkungen über Säuren 124
Salpetersäureanhydrid 125
Salpetersäure. Salpetersäurehydrat 125
Untersalpetersäure 133
Salpetrige Säure 135
Stickstoffoxyd 136
Stickstoffoxydul 138
Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff. Atmosphärische Luft 140
Chemische Technik und Experimente 148
Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff 152
Ammoniak 152
Chemische Technik und Experimente 154
Schwefel 156
Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff 158
Schweflige Säure 159
Schwefelsäureanhydrid 162
Schwefelsäure, Schwefelsäurehydrat 162
Unterschwefelsäure 167
Unterschweflige Säure 168
Trithionsäure, Tetrathionsäure, Pentathionsäure 169
Chemische Technik und Experimente 169
Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff 176
Schwefelwasserstoff 177
Doppelt Schwefelwasserstoff 180
Chemische Technik und Experimente 181
Schwefel und Stickstoff 184
Selen 184
Verbindungen des Selens mit Sauerstoff 185
Selenige Säure 185
Selensäure 186
Selen und Wasserstoff 186
Selenwasserstoff 186
Chemische Technik und Experimente 187
Tellur 187
Verbindungen des Tellurs 188
Tellurige Säure 188
Tellursäure 188
Tellurwasserstoff 188
Chlor 189
Chemische Technik und Experimente 192
Verbindungen des Chlors 197
Chlorwasserstoffsäure 197
Chemische Technik und Experimente 202
Königswasser 205
Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff 206
Chlorsäure 206
Ueberchlorsäure 207
Unterchlorige Säure 208
Chlorige Säure 209
Unterchlorsäure 211
Chemische Technik und Experimente 211
Chlorstickstoff 214
Chlor und Schwefel 215
Schwefelchlorür 215
Schwefelchlorid 216
Chlor und Selen 216
Chemische Technik und Experimente 219
Brom 217
Verbindungen des Broms 220
Bromwasserstoff 221

Digitized by Google

Seite
Bromsäure 222
Verbindungen des Broms mit Stickstoff, Schwefel, Selen und Chlor 223
Chemische Technik und Experimente 223
Jod 224
Verbindungen des Jods 226
Jodwasserstoff 227
Jod und Sauerstoff 228
Jodsäure 228
Ueberjodsäure 229
Unterjodsäure 230
Verbindungen des Jods mit Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom 230
Chemische Technik und Experimente 230
Fluor 231
Verbindungen des Fluors 232
Fluorwasserstoff 232
Chemische Technik und Experimente 233
Rückblick auf die Elemente Chlor, Brom, Jod und Fluor 234
Phosphor 238
Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff 238
Phosphorsäureanhydrid 239
Phosphorsäurehydrat 239
a. Einbasische Phosphorsäure 240
b. Zweibasische Phosphorsäure 241
c. Dreibasische Phosphorsäure 242
Phosphorige Säure 243
Unterphosphorige Säure 244
Chemische Technik und Experimente 245
Phosphor und Wasserstoff 249
Phosphorwasserstoffgas 249
Flüssiger Phosphorwasserstoff 251
Fester Phosphorwasserstoff 252
Phosphor und Stickstoff 253
Phosphor und Schwefel 253
Phosphor und Chlor 254
Phosphorchlorür 254
Phosphorchlorid 255
Phosphoroxychlorid 256
Phosphor und Brom 256
Phosphor und Jod 256
Chemische Technik und Experimente 257
Bor 259
Bor und Sauerstoff 260
Borsäure 260
Bor und Stickstoff 262
Borstickstoff 262
Bor und Schwefel 262
Bor und Chlor 263
Chlorbor 263
Bor und Fluor 263
Fluorbor 264
Silicium 264
Silicium und Sauerstoff 265
Siliciumoxyd 266
Siliciumsäure, Kieselsäure 266
Silicium und Wasserstoff 269
Siliciumwasserstoff 269
Silicium und Salzbildner 269
Siliciumchlorür 270
Siliciumchlorid 270
Siliciumfluorid 271

Digitized by Google

Seite

Chemische Technik und Experimente 272
Kohlenstoff 273
Verbindungen des Kohlenstoffs 279
Kohlenstoff und Sauerstoff 279
Kohlensäure 279
Kohlenoxyd 286
Chemische Technik und Experimente 288
Kohlenstoff und Wasserstoff 297
Leichtes Kohlenwasserstoffgas 297
Schweres Kohlenwasserstoffgas 299
Praktische Bemerkungen 301
Chemische Technik und Experimente 306
Kohlenstoff und Stickstoff 309
Kohlenstoff und Schwefel 309
Kohlensulfid 310
Kohlenstoff und Chlor 311
Chemische Technik und Experimente 312
Ozon 313
Chemische Technik und Experimente 316

Zweiter Theil.

Metalle

Allgemeine Betrachtungen 321
Allgemeine Charakteristik der Verbindungen der Metalle 329
Metalloxyde 329
Chlormetalle 333
Brom-, Jod- und Fluormetalle 334
Schwefelmetalle 334
Stickstoffmetalle 335
Legirungen und Amalgame 335
Verbindungen der Metalloxyde mit Säuren. Salze 336
Charakteristik der Sauerstoffsalze der wichtigeren Metalloidsäuren 344
Salpetersaure Salze 344
Salpetrigsaure Salze 345
Schwefelsaure Salze 345
Schwefligsaure Salze 345
Unterschwefelsaure Salze 345
Unterschwefligsaure Salze 346
Phosphorsaure Salze 346
Phosphorigsaure Salze 346
Unterphosphorigsaure Salze 346
Chlorsaure Salze 346
Ueberchlorsaure Salze 347
Unterchlorigsaure Salze 347
Brom- und jodsaure Salze 347
Kohlensaure Salze 347
Borsaure Salze 347
Kieselsaure Salze 347
Selensaure und selenigsaure Salze 348
Verbindungen von Schwefelmetallen unter sich. Sulfosalze 348
Recapitulation der wichtigeren auf Salze bezüglichen Begriffsbestimmungen . 350
Eintheilung der Metalle 351

Beschreibung der einzelnen Metalle und ihrer Verbindungen.

A. Leichte Metalle.

I. Metalle der Alkalien.

Kalium 354
Verbindungen des Kaliums 355

Digitized by Google

Seite
Kalium und Sauerstoff . . . 355
Kaliumoxyd . . . 356
Kaliumoxydhydrat . . . 356
Kalisalze . . . 357
Kohlensaures Kali . . . 358
Neutrales kohlensaures Kali . . . 358
Saures kohlensaures Kali . . . 359
Schwefelsaures Kali . . . 359
Neutrales schwefelsaures Kali . . . 359
Saures schwefelsaures Kali . . . 360
Salpetersaures Kali . . . 360
Chlorsaures Kali . . . 362
Unterchlorigsaures Kali . . . 363
Phosphorsaures Kali . . . 363
Kieselsaures Kali . . . 364
Haloidsalze des Kaliums . . . 364
Chlorkalium . . . 365
Bromkalium . . . 365
Jodkalium . . . 365
Fluorkalium . . . 366
Kieselfluorkalium . . . 366
Verbindungen des Kaliums mit Schwefel . . . 366
Einfach-Schwefelkalium . . . 366
Fünffach-Schwefelkalium . . . 367
Legirungen des Kaliums . . . 368
Natrium . . . 368
Verbindungen des Natriums . . . 369
Natriumoxyd . . . 369
Natriumoxydhydrat . . . 370
Natronsalze . . . 370
Kohlensaures Natron . . . 370
Neutrales kohlensaures Natron . . . 371
Saures kohlensaures Natron . . . 373
Anderthalb-kohlensaures Natron . . . 373
Schwefelsaures Natron . . . 373
Neutrales schwefelsaures Natron . . . 373
Saures schwefelsaures Natron . . . 374
Unterschwefligsaures Natron . . . 374
Salpetersaures Natron . . . 375
Phosphorsaures Natron . . . 375
Unterchlorigsaures Natron . . . 377
Borsaures Natron . . . 378
Saures borsaures Natron. Borax . . . 378
Neutrales borsaures Natron . . . 379
Kieselsaures Natron . . . 379
Haloidsalze des Natriums . . . 379
Chlornatrium . . . 379
Jod-, Brom- und Fluornatrium . . . 381
Lithium . . . 381
Verbindungen des Lithiums . . . 383
Lithium und Sauerstoff . . . 383
Lithion . . . 383
Lithionsalze . . . 383
Haloidsalze des Lithiums . . . 384
Anhang zu den Metallen der Alkalien . . . 384
Ammonium . . . 384
Ammoniumoxydsalze . . . 388
Kohlensaures Ammoniumoxyd . . . 389
Schwefelsaures Ammoniumoxyd . . . 389
Salpetersaures Ammoniumoxyd . . . 390

d by Google

Seite
Phosphorsaures Ammoniumoxyd 390
Phosphorsaures Natron-Ammoniumoxyd 390
Haloidsalze des Ammoniums 391
Chlorammonium 391
Verbindungen des Ammoniums mit Schwefel 392
Schwefelammonium 392
Ammoniumsulfhydrat 392

II. Metalle der alkalischen Erden.

Baryum 393
Verbindungen des Baryums 394
Baryum und Sauerstoff 394
Baryumoxyd 394
Baryumoxydhydrat 394
Baryumsuperoxyd 395
Barytsalze 395
Kohlensaurer Baryt 396
Schwefelsaurer Baryt 396
Salpetersaurer Baryt 396
Phosphorsaurer Baryt 397
Chlorsaurer Baryt 397
Haloidsalze des Baryums 397
Chlorbaryum 397
Kieselfluorbaryum 398
Verbindungen des Baryums mit Schwefel 398
Einfach-Schwefelbaryum 398
Strontium 398
Verbindungen des Strontiums 399
Strontiansalze 399
Kohlensaurer Strontian 399
Schwefelsaurer Strontian 399
Salpetersaurer Strontian 400
Haloidsalze des Strontiums 400
Chlorstrontium 400
Calcium 400
Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff 401
Calciumoxyd 401
Calciumoxydhydrat 401
Kalksalze 402
Kohlensaurer Kalk 402
Schwefelsaurer Kalk 404
Salpetersaurer Kalk 405
Unterchlorigsaurer Kalk 405
Phosphorsaurer Kalk 406
Saurer phosphorsaurer Kalk 406
Basisch-phosphorsaurer Kalk 406
Kieselsaurer Kalk 407
Haloidsalze des Calciums 407
Chlorcalcium 407
Fluorcalcium 408
Verbindungen des Calciums mit Schwefel 409
Einfach-Schwefelcalcium 409
Fünffach-Schwefelcalcium 409
Calcium und Phosphor 409
Magnesium 410
Verbindungen des Magnesiums 411
Magnesiumoxyd 411
Magnesiumoxydhydrat 412
Magnesiasalze 412
Kohlensaure Magnesia 413

d by Google

Seite
Schwefelsaure Magnesia 413
Salpetersaure Magnesia 414
Phosphorsaure Magnesia 414
Kieselsaure Magnesia 414
Magnesia-Doppelsalze 415
Kohlensaure Kali-Magnesia 415
Kohlensaure Kalk-Magnesia 415
Schwefelsaure Kali-Magnesia 415
Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia 415
Magnesia-Doppelsilicate 416
Haloidsalze des Magnesiums 416
Chlormagnesium 416
Verbindungen des Magnesiums mit Schwefel 417
Glas 417

III. Metalle der eigentlichen Erden.

Aluminium 420
Aluminiumoxyd 421
Aluminiumoxydhydrat 423
Thonerdesalze 423
Schwefelsaure Thonerde 424
Phosphorsaure Thonerde 424
Kieselsaure Thonerde 425
Thonerdedoppelsalze 426
Alaun 426
Thonerdedoppelsilicate 428
Aluminate 428
Haloidsalze des Aluminiums 429
Chloraluminium 429
Fluoraluminium 429
Aluminium und Schwefel 430
Schwefelaluminium 430
Legirungen des Aluminiums 430
Beryllium 430
Verbindungen des Berylliums 431

B. Schwere Metalle.

I. Unedle Metalle.

Eisen 433
Darstellung und Gewinnung des Eisens 437
Verbindungen des Eisens 438
Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff 438
Eisenoxydul 439
Eisenoxydulhydrat 439
Eisenoxydulsalze 439
Kohlensaures Eisenoxydul 440
Schwefelsaures Eisenoxydul 441
Phosphorsaures Eisenoxydul 442
Kieselsaures Eisenoxydul 442
Eisenoxyd 442
Eisenoxydhydrat 443
Eisenoxydsalze 444
Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd 444
Basisch-schwefelsaures Eisenoxyd 445
Salpetersaures Eisenoxyd 445
Phosphorsaures Eisenoxyd 445
Kieselsaures Eisenoxyd 445
Eisenoxyd-Doppelsalze 446
Eisenalaun 446

Seite

Pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natron 446
Eisenoxyduloxyd 446
Eisensäure 447
Haloidsalze des Eisens 448
Eisenchlorür 448
Eisenchlorid 448
Eisenjodür 449
Eisenjodid 449
Verbindungen des Eisens mit Schwefel 449
Einfach-Schwefeleisen 449
Anderthalb-Schwefeleisen 450
Zweifach-Schwefeleisen 450
Legirungen des Eisens 451
Nickel 451
Verbindungen des Nickels mit Sauerstoff 452
Nickeloxydul 452
Nickeloxydulsalze 453
Schwefelsaures Nickeloxydul 453
Nickeloxyd 453
Haloidsalze des Nickels 454
Chlornickel 454
Verbindungen des Nickels mit Schwefel 454
Legirungen des Nickels 454
Kobalt 455
Verbindungen des Kobalts mit Sauerstoff 456
Kobaltoxydul 456
Kobaltoxydulsalze 456
Schwefelsaures Kobaltoxydul 457
Salpetersaures Kobaltoxydul 457
Phosphorsaures Kobaltoxydul 457
Kieselsaures Kobaltoxydul 457
Kobaltoxyd 458
Kobaltoxyduloxyd 458
Haloidsalze des Kobalts 458
Chlorkobalt 458
Verbindungen des Kobalts mit Schwefel 459
Mangan 460
Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff 460
Manganoxydul 461
Manganoxydulsalze 461
Kohlensaures Manganoxydul 462
Schwefelsaures Manganoxydul 462
Kieselsaures Manganoxydul 462
Manganoxyd 463
Manganoxydul-Oxyd 463
Mangansuperoxyd 464
Mangansäure 465
Uebermangansäure 465
Haloidsalze des Mangans 466
Chlormangan 466
Verbindungen des Mangans mit Schwefel 467
Zink 467
Verbindungen des Zinks mit Sauerstoff 468
Zinkoxyd 468
Zinkoxydsalze 468
Schwefelsaures Zinkoxyd 469
Kohlensaures Zinkoxyd 469
Kieselsaures Zinkoxyd 469
Haloidsalze des Zinks 470

Digitized by Google

Seite

Chlorzink . . . 470
Jodzink . . . 470
Verbindungen des Zinks mit Schwefel . . . 470
Schwefelzink . . . 470
Legirungen des Zinks . . . 471
Kadmium . . . 471
Verbindungen des Kadmiums . . . 471
Blei . . . 472
Verbindungen des Bleies mit Sauerstoff . . . 474
Bleisuboxyd . . . 474
Bleioxyd . . . 475
Bleioxydsalze . . . 475
Kohlensaures Bleioxyd . . . 476
Schwefelsaures Bleioxyd . . . 476
Salpetersaures Bleioxyd . . . 477
Phosphorsaures Bleioxyd . . . 477
Kieselsaures Bleioxyd . . . 477
Verbindungen des Bleioxyds mit Basen . . . 477
Bleisesquioxyd . . . 478
Bleisuperoxyd . . . 478
Haloidsalze des Bleies . . . 479
Chlorblei . . . 479
Jodblei . . . 479
Bromblei . . . 480
Verbindungen des Bleies mit Schwefel und Selen . . . 480
Einfach-Schwefelblei . . . 480
Selenblei . . . 480
Legirungen des Bleies . . . 481
Wismuth . . . 481
Verbindungen des Wismuths mit Sauerstoff . . . 482
Wismuthoxydul . . . 482
Wismuthoxyd . . . 482
Wismuthoxydsalze . . . 483
Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd . . . 483
Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd . . . 483
Wismuthsäure . . . 484
Haloidsalze des Wismuths . . . 484
Verbindungen des Wismuths mit Schwefel und Tellur . . . 485
Schwefelwismuth . . . 485
Tellurwismuth . . . 485
Legirungen des Wismuths . . . 485
Kupfer . . . 485
Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff . . . 487
Kupferoxydul . . . 487
Kupferoxyd . . . 488
Kupferoxydsalze . . . 489
Basisch-kohlensaures Kupferoxyd . . . 489
Schwefelsaures Kupferoxyd . . . 490
Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak . . . 491
Basisch-schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak . . . 491
Salpetersaures Kupferoxyd . . . 492
Phosphorsaures Kupferoxyd . . . 492
Kieselsaures Kupferoxyd . . . 492
Haloidsalze des Kupfers . . . 492
Kupferchlorür . . . 493
Kupferchlorid . . . 493
Kupferjodür . . . 494
Verbindungen des Kupfers mit Schwefel . . . 494
Verbindungen des Kupfers mit Phosphor . . . 494

Seite
Legirungen des Kupfers 495
Uran 495
Verbindungen des Urans 496

II. Edle Metalle.

Quecksilber 497
Verbindungen des Quecksilbers mit Sauerstoff 499
Quecksilberoxydul 499
Quecksilberoxydulsalze 500
Salpetersaures Quecksilberoxydul 500
Quecksilberoxyd 500
Quecksilberoxydsalze 501
Schwefelsaures Quecksilberoxyd 502
Basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd 502
Haloidsalze des Quecksilbers 502
Quecksilberchlorür 503
Quecksilberchlorid 504
Quecksilberjodür 505
Quecksilberjodid 506
Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel und Selen 506
Verbindungen des Quecksilbers mit Stickstoff 508
Legirungen des Quecksilbers 508
Silber 508
Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff 510
Silberoxyd 510
Silberoxydsalze 511
Kohlensaures Silberoxyd 511
Schwefelsaures Silberoxyd 511
Salpetersaures Silberoxyd 512
Silberoxyd-Ammoniak 512
Silbersuperoxyd 513
Haloidsalze des Silbers 513
Chlorsilber 513
Bromsilber 514
Jodsilber 515
Verbindungen des Silbers mit Schwefel 515
Legirungen des Silbers 515
Platin 518
Verbindungen des Platins mit Sauerstoff 522
Platinoxydul 522
Platinoxyd 522
Haloidsalze des Platins 522
Platinchlorür 523
Platinchlorid 523
Chlorplatin-Doppelsalze 523
Kaliumplatinchlorid 523
Ammoniumplatinchlorid 524
Platinbasen 524
Platin und Schwefel 525
Legirungen des Platins 525
Palladium 526
Verbindungen des Palladiums 526
Iridium 527
Verbindungen des Iridiums 527
Ruthenium und Rhodium 528
Osmium 528
Gold 529

Digitized by Google

Seite
Verbindungen des Goldes mit Sauerstoff 530
Verbindungen des Goldes mit Chlor 531
Legirungen des Goldes 532

III. Elektronegative Metalle.

Zinn 534
Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff 535
Zinnoxydul 535
Zinnoxydulsalze 535
Zinnsesquioxyd 536
Zinnsäure 536
Zinnsaure Salze 537
Zinnoxydsalze 537
Verbindungen des Zinns mit Chlor 537
Zinnchlorür 537
Zinnchlorid 538
Verbindungen des Zinns mit Schwefel 538
Legirungen des Zinns 539

Arsen 539
Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff 541
Arsenige Säure 541
Arsenigsaure Salze 543
Arsensäure 544
Arsensaure Salze 544
Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff 545
Arsenwasserstoffgas 545
Haloidverbindungen des Arsens 547
Chlorarsen 547
Arsensulfide 548
Zweifach-Schwefelarsen 549
Dreifach-Schwefelarsen 549
Fünffach-Schwefelarsen 550
Legirungen des Arsens 551

Antimon 551
Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff 553
Antimonoxyd 553
Antimonoxydsalze 554
Antimonsäure 554
Antimonsaure Salze 554
Saures antimonsaures Kali 555
Antimon und Wasserstoff 555
Antimonwasserstoffgas 556
Haloidverbindungen des Antimons 556
Antimonchlorür 556
Antimonchlorid 557
Verbindungen des Antimons mit Schwefel 557
Antimonsulfür 557
Antimonsulfid 558
Schlippe'sches Salz 559
Legirungen des Antimons 559

Titan 560
Verbindungen des Titans 560
Tantal, Niobium, Vanad 561
Wolfram 561
Molybdän 562
Verbindungen des Molybdäns 563
Chrom 564

Digitized by Google

Seite

Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff 565
Chromoxyd 565
Chromoxydsalze 566
Chromalaun 566
Chromoxyd und Basen 567
Chromoxyd-Eisenoxydul 567
Chromsäure 567
Chromsaure Salze 568
Neutrales chromsaures Kali 568
Saures chromsaures Kali 569
Chromsaures Ammoniumoxyd 569
Chromsaurer Baryt 569
Chromsaures Bleioxyd 569
Haloidverbindungen des Chroms 570
Chromchlorid 570
Chlorchromsäure 570

Ueber einige mit der Lehre von den Aequivalenten im Zusammenhange stehende Gesetzmässigkeiten.

Specifisches Volumen 571
Beziehung der specifischen Wärme zu den Aequivalenten 575
Regelmässigkeiten der Aequivalente unter sich 578
Elektrochemische Theorie 580
Atomistische Theorie 581

d by Google

Einleitung.

Alles, was sich unseren Sinnen als raumerfüllend darstellt, nennen wir **Stoff** oder **Materie**. Stoff oder Materie.

Materien von begrenzter Ausdehnung heissen **Körper**. Körper.

Unter **Natur** verstehen wir den Inbegriff alles sinnlich Wahrnehmbaren auf unserem Planeten.

Die **Naturwissenschaften** umfassen die Lehre von den Naturobjecten nach allen ihren Beziehungen. Naturwissenschaften.

Ihr Zweck ist stets der Nachweis des inneren causalen Zusammenhangs dieser Beziehungen, die Ermittelung der Gesetze, nach welchen alle Erscheinungen und Veränderungen der Körperwelt erfolgen: der **Naturgesetze**. Naturgesetze.

Die Beschreibung und Kennzeichnung der Naturobjecte ist nur Mittel zum Zweck.

Indem man versucht, alle Erscheinungen und Veränderungen der Materie auf einen sogenannten letzten Grund zurückzuführen, gelangt man zur Annahme bestimmter Kräfte: der **Naturkräfte**, welche alle diese Erscheinungen und Veränderungen bewirken sollen. Diese Naturkräfte aber, unabhängig von der Materie gedacht, sind Abstractionen, durch welche wir keine andere Einsicht in das Wesen dieser Vorgänge erhalten, als diejenige ist, welche uns das Studium der Vorgänge selbst darbietet.

Der Ausdruck Naturkraft ist nur ein Ausdruck für gewisse Grundeigenschaften der Materie.

Alle Materien stehen zu einander in bestimmten Wechselbeziehungen, und es ist eine Thatsache von allgemeinster Tragweite, dass überall da, wo Materien mit einander in unmittelbare oder mittelbare Berührung treten, — gewisse Wirkungen hervorgerufen werden. Wenn wir diese Wirkungen näher ins Auge fassen, so finden wir, dass die Materien durch ihre gegenseitige Berührung **vorübergehend** oder Verschiedenheit der Erscheinungen bei der Berührung und gegenseitigen Einwirkung der Naturkörper.

bleibend Eigenschaften erlangen, die sie vor ihrer wechselseitigen Einwirkung nicht besassen. Wir finden, dass das einemal der Körper eine Reihe von Eigenschaften auf kürzere oder längere Zeit erhalten hat, die er vorher allerdings nicht besass, dass er aber alle übrigen Eigenschaften beibehalten hat, und dass er in seinem eigentlichen Wesen nicht verändert erscheint, so dass, wenn wir von diesen neuen Eigenschaften absehen, es nicht möglich ist, eine Veränderung seines Wesens durch irgend eines der uns zu Gebote stehenden Mittel zu entdecken. — Ein anderesmal hat der Körper, in Folge der Einwirkung eines anderen, eine tiefgreifende Veränderung erfahren, in Folge deren er nicht etwa nur vorübergehende andere Eigenschaften bei im Wesentlichen unveränderter Beschaffenheit angenommen hat, sondern vielmehr bleibend ein in allen seinen Eigenschaften völlig verwandelter, anderer geworden ist.

Wenn man eine Glas- oder Siegellack-Stange mit einem Tuche reibt, so erhält dadurch die Stange die Eigenschaft, leichte Körper, wie Papierschnitzel, Theilchen einer Federfahne, Hollundermark-Kügelchen und dergleichen mehr anzuziehen. Die Stange hat aber im Uebrigen keine wahrnehmbare Veränderung erlitten. Glas ist Glas, Siegellack ist Siegellack geblieben, und bei der genauesten Untersuchung ist es nicht möglich, eine Veränderung des Wesens dieser Körper, ihrer äusseren Eigenschaften, ihres Gewichtes, ihrer Zusammensetzung zu entdecken. Diese einzige Eigenschaft endlich, welche Glas und Siegellack zeigen, wenn sie mit einem Tuche gerieben werden, — leichte Körper anzuziehen, — ist keine bleibende, sondern sie verliert sich nach kurzer Zeit.

Streicht man eine Stahlstange mit einem Magneten, so erhält der Stahl auf längere Zeit die Eigenschaft, eiserne Gegenstände anzuziehen; allein wir mögen die so behandelte Stahlstange wie immer untersuchen, es wird uns nicht gelingen, auch nur die geringste sonstige Veränderung des Stahls nachzuweisen. Er ist geblieben, was er früher war: Stahl, nur mit dem einzigen Unterschiede, dass er Eisen anzieht, welche Fähigkeit ihm früher abging.

Wenn wir einen Körper, den wir später unter dem Namen Kalium näher kennen lernen werden, ein silberglänzendes höchst merkwürdiges Metall, mit Wasser in Berührung bringen, so wird es im Momente Jedermann klar, dass hier eine tiefgreifende Veränderung dieser beiden Körper: des Kaliums und des Wassers, vor sich geht. Das auf Wasser geworfene Kalium entzündet sich, brennt mit violetter Flamme, fährt auf der Wasseroberfläche zischend umher, und es entwickelt sich aus dem Wasser gleichzeitig eine Luftart, die, wenn man sie aufsammelt, sich von der atmosphärischen Luft ganz verschieden zeigt; allmählich verschwindet das Kalium ganz, und man hat nun eine Flüssigkeit, welche nicht mehr reines Wasser ist. Sie schmeckt laugenhaft (wie verdünnte Seifensiederlauge), und hat unter anderem die Eigenschaft,

Digitized by Google

das Roth gewisser Pflanzenfarben in Blau, das Gelb anderer in Braun zu verwandeln. Das Kalium ebensowohl als das Wasser haben, indem sie mit einander in Berührung kamen, eine tiefgreifende Veränderung erfahren, so zwar, dass daraus ganz neue wesentlich verschiedene Körper entstanden sind.

Jedermann kennt die Veränderung, welche blankes Eisen oder Stahl in Berührung mit feuchter Luft erleidet. Längere Zeit letzterer ausgesetzt, verlieren Eisen und Stahl ihren Glanz. Sie bedecken sich allmählich mit einer braunrothen grobpulverigen Substanz, die wir Rost nennen. Dauert die Einwirkung lange genug, so kann alles Eisen in Rost verwandelt werden. Rost aber ist nicht mehr Eisen, Rost zeigt keine einzige derjenigen Eigenschaften, welche für das Eisen oder den Stahl charakteristisch sind. Hat man das Eisen oder den Stahl, bevor die Luft darauf einwirkte, genau gewogen, und man wägt nach der Einwirkung den gebildeten Rost, vorausgesetzt, dass sämmtliches Eisen in Rost verwandelt wäre, so findet man, dass der Rost schwerer wiegt, als das Eisen. In der That beruht die Bildung des Rostes darauf, dass das Eisen, indem es zu Rost wird, sich mit gewissen in der Luft enthaltenen Materien vereinigt, und in dieser Vereinigung dann das darstellt, was wir Rost nennen, einen vollkommen und bleibend neuen Körper. Es haben sonach das Eisen oder der Stahl, indem sie zu Rost wurden, eine tiefgreifende Veränderung aller ihrer Eigenschaften erfahren.

Wenn wir Kupfer in feinvertheiltem Zustande, wie es bei den Metallarbeitern als sogenannte Kupferfeile abfällt, mit pulverigem Schwefel in einer Reibschale innig mengen, so erhalten wir am Ende ein Pulver, welches weder die äusseren Eigenschaften der Kupferfeile, noch jene des Schwefels zeigt, so dass man auf den ersten Blick glauben könnte, es sei aus dem Kupfer und dem Schwefel in Folge ihrer gegenseitigen Einwirkung ein neuer Körper entstanden. Dem ist aber nicht so; denn wie wir das scheinbar gleichmässige Pulver unter der Loupe oder dem Mikroskope betrachten, so können wir ohne Schwierigkeit die einzelnen Schwefeltheilchen von den Kupfertheilchen unterscheiden, und erkennen, dass, wenngleich sehr fein vertheilt, doch der Schwefel Schwefel und das Kupfer Kupfer geblieben ist. Wenn wir ferner dieses innige Gemenge von Schwefel und Kupfer mit Wasser übergiessen, so sehen wir, dass der leichtere Schwefel sich in dem Wasser vertheilt, und allmählich bei wiederholter Erneuerung des Wassers und Abgiessen desselben vom Kupfer getrennt werden kann, welches als ein schwererer Körper am Grunde des Gefässes liegen bleibt.

Ganz anders aber gestaltet sich die Sache, wenn wir das innige Gemenge von Kupfer und Schwefel gelinde erwärmen. Dann zeigt sich plötzlich eine sehr glänzende Feuererscheinung, und wenn dieselbe zu Ende ist, so ist in der nun schwarzen, zusammengebackenen Masse kein Kupfer und kein Schwefel als solcher mehr enthalten, es ist durch die Einwirkung dieser beiden Körper auf einander bei erhöhter Temperatur

ein ganz neuer Körper entstanden, welcher weder die Eigenschaften des Kupfers, noch die des Schwefels, sondern ganz andere nur ihm eigenthümliche besitzt.

Die angeführten Beispiele werden genügen, um die wesentliche Verschiedenheit der Grunderscheinungen bei der Einwirkung der Materien auf einander zu erläutern. Diese Verschiedenheit ist eine durchgreifende, und bezeichnet die Grenzen desjenigen Zweiges der Naturwissenschaften, den wir Chemie nennen.

Gebiet der Chemie.

In das Gebiet der Chemie fallen nämlich alle diejenigen bei der Einwirkung der Materien auf einander stattfindenden Erscheinungen, welche von einer dauernden, tiefgreifenden Veränderung des Wesens der Körper, von einer materiellen Aenderung ihrer Qualität begleitet sind; alle diejenigen Veränderungen derselben, welche auf der durch ihre gegenseitige Einwirkung bedingten Bildung neuer Körper beruhen.

Die Ermittelung der Gesetzmässigkeit und des inneren Zusammenhangs aber der Erscheinungen, welche, bei der gegenseitigen Berührung der Naturkörper auftretend, von keiner materiell nachweisbaren Veränderung derselben begleitet sind, sondern wesentlich darin bestehen, dass die Materien bei unveränderter Natur auf längere oder kürzere Zeit gewisse Eigenschaften erlangen, die sie vorher nicht besassen, gehört zu den Aufgaben desjenigen Theiles der Naturwissenschaften, welchen wir Physik nennen.

In obigen Zeilen wurde im Allgemeinen die Aufgabe der Chemie angedeutet. In der Einleitung eines Elementarwerkes, welches für Anfänger bestimmt ist, eine genaue wissenschaftliche Definition der Chemie geben zu wollen, würde insofern ein verfehltes Beginnen sein, als das Verständniss derselben bei dem Anfänger Begriffe voraussetzt, welche ihm der Natur der Sache nach noch fehlen. Man kann Niemanden durch eine Definition gewisse sinnliche Wahrnehmungen klar machen, die ihm fremd sind. Insofern nun die Chemie, wie alle Naturwissenschaften, auf sinnlichen Wahrnehmungen gewisser Erscheinungen und ihrer Deutung beruht, befähigt erst die Kenntniss dieser Erscheinungen zum Verständniss der Begriffsbestimmung.

Alphabet der Chemie.

Wer eine fremde Sprache sich zu eigen machen will, muss vor Allem ihre Elemente, er muss ihre Schriftzeichen, ihr Alphabet, er muss ihre Worte kennen lernen. Jede Wissenschaft hat eine ihr eigenthümliche Sprache; die Schriftzeichen der Sprache der Naturwissenschaften sind gewisse Grunderscheinungen der Materie; die Natur spricht zu uns in einer Sprache, die demjenigen ewig unverständlich ist, der diese Grunderscheinungen, der das Alphabet dieser Sprache nicht kennt. Eine Reihe von Eigenschaften der Materie, eine Reihe von Erscheinungen, welche die Folge der gegenseitigen Einwirkung der Naturkörper aufeinander sind, bilden das Alphabet der Chemie. Sowie das Studium jeder Sprache mit dem ihres Alphabetes beginnt, so auch das Studium der Chemie mit dem Studium ihres Alphabetes: gewisser Grunderscheinungen bei der Ein-

wirkung der Körper aufeinander. Der Name, welchen man diesen Grunderscheinungen gibt, ist ganz gleichgültig, er ist rein conventionell. Dem, der sie nicht kennt, ist er ein todtes Wort, ganz werthlos für das Verständniss, dem, der sie kennt, ist er, er mag lauten wie er will, ein lebendiger, ein Inbegriff von Erscheinungen und Eigenschaften, die ihm in demselben Momente vor das geistige Auge treten, in welchem er ihn ausspricht oder aussprechen hört. Sauerstoff, Luft, Schwefel, Phosphor sind todte Worte für den, der die Eigenschaften dieser Körper nicht kennt, für den, der sie kennt, sind sie der Inbegriff dieser Eigenschaften.

Aufgabe der Elementar- oder Experimentalchemie.

Es ist die Aufgabe der Elementar- oder Experimentalchemie, den Anfänger mit den Grunderscheinungen bei der gegenseitigen Einwirkung der Körper bekannt zu machen, und zwar soweit es möglich ist, durch das Experiment selbst, indem sie diese Erscheinungen wirklich hervorruft und vor Augen führt.

In das Gebiet der Chemie fallen, wie weiter oben auseinander gesetzt wurde, eine gewisse Menge durch die Berührung hervorgerufener Veränderungen der Körper. Da wir aber unmöglich beurtheilen können, ob durch die gegenseitige Berührung der Körper eine Veränderung derselben hervorgerufen wurde, wenn uns die Eigenschaften derselben vor der Einwirkung unbekannt waren, so hat die Elementarchemie auch die Aufgabe, die Naturkörper überhaupt, ihren Ursprung, ihre Bildung, ihr Vorkommen, ihre allgemeinen Eigenschaften, ihre Zusammensetzung, ihre Gewinnung, endlich ihr Verhalten gegen andere Körper kennen zu lehren.

Die Grenzen der Chemie fallen mit denen der Welt zusammen, in der wir leben; denn wo Körper sind, da wirken sie auch auf einander ein, und eine zahlreiche Menge alltäglich vor unseren Augen stattfindender Vorgänge fällt in den Bereich der Chemie. Das Rauchen jeder Cigarre, das Brennen des Oeles in unseren Lampen, des Holzes im Ofen, das Kochen unserer Speisen, das Athmen, es sind Vorgänge, zu deren Verständniss die Chemie allein den Schlüssel liefert. Sehr wichtige Functionen unseres Lebensprocesses, des Lebensprocesses der Pflanzen, das Wachsen und Gedeihen der letzteren und ihr Verhältniss zum Boden, die Bildung unserer Erdrinde, eine Menge von Gewerben und Fabrikationszweigen, beruhen auf chemischen Gesetzen und Vorgängen. Die Chemie hat daher neben ihrem allgemeinen Interesse, welches sie darbietet, auch ein besonderes, und dem entsprechend unterscheidet man die allgemeine oder theoretische Chemie von der angewandten. Letztere ist Agriculturchemie, physiologische, pharmaceutische, technische, medicinische Chemie u. s. w., insofern sie in ihrer Anwendung auf Agricultur, Physiologie, Technik etc. betrachtet wird, und als Hülfswissenschaft dieser Doctrinen erscheint.

Allgemeine und angewandte Chemie.

Eine weitere Unterscheidung der Chemie in anorganische und organische, ist eine nur zum Theil und zunächst nur durch Zweckmässigkeitsgründe gerechtfertigte. Die anorganische Chemie betrachtet zunächst die in der unbelebten Natur, dem sogenannten Mineralreiche vor-

Anorganische und organische Chemie.

kommenden Materien, während sich die organische Chemie mit den in der belebten Natur sich findenden Körpern, mit den durch den Lebensprocess der Pflanzen und Thiere gebildeten und anderen aus diesen letzteren sich ableitenden Stoffen beschäftigt.

Etymologie des Wortes Chemie.

Die Etymologie des Wortes Chemie ist nicht ganz klar, und namentlich nicht entschieden, ob es griechischen oder arabischen Ursprunges ist. Bei den Arabern, und von da an das Mittelalter hindurch führte nämlich unsere Wissenschaft den Namen Alchemie oder Alchymie. Es scheint aber ausgemacht zu sein, dass Name und Sache lange vor dem Einfall der Araber in Egypten bei den Griechen und Egyptiern bekannt war. Einige leiten die bei den griechischen Schriftstellern vorkommenden Bezeichnungen *Χημια*, *Χημεια*, *Χημευτική* sehr problematisch von *Χυμος*, Saft, Andere von *Χεω*, *Χευω*: ich schmelze, ab, während A. v. Humboldt der Ansicht ist, dass das Wort Chemie von der Benennung abzuleiten sei, welche die Egyptier ihrem Lande gaben. Egypten heisst nämlich Chemi, Cham oder Chami, das Land der schwarzen Erde, wie auch noch jetzt im Koptischen cham schwarz heisst. Chemie wäre sonach die Wissenschaft von Chemi, oder dem schwarzen Lande, die Wissenschaft Egyptens, des Landes, in welchem sie mit besonderem Eifer betrieben wurde. Vielleicht muss auch das deutsche Wort: Schwarzkunst auf denselben Ursprung zurückgeführt werden.

Allgemeine Eigenschaften der Körper.

Allgemeine Eigenschaften der Körper.

Zu einem klaren Begriff des Wesens und der Natur der Körper gelangt man nur durch das Studium ihrer Eigenschaften. Diese Eigenschaften aber sind entweder allgemeine Eigenschaften der Materie, oder es sind besondere, nur gewissen Körpern eigenthümliche.

Zu den allgemeinen Eigenschaften gehören die Raumerfüllung, die Theilbarkeit, die Aggregatzustände, die Cohäsion, die Schwere und Wägbarkeit, die Affinität.

Wir wollen diejenigen dieser Eigenschaften, die mit unseren Zwecken in näherer Beziehung stehen, etwas eingehender ins Auge fassen.

Theilbarkeit.

Theilbarkeit.

Alle Körper sind theilbar, das heisst, alle Körper ohne Ausnahme lassen sich in kleinere und immer kleinere Partikelchen verwandeln. Dies geschieht stets durch eine Gewalt, welche die den Theilchen der Körper eigenthümliche Neigung aneinander zu haften: die Cohäsion derselben, überwinden, also stärker sein muss wie diese.

Wir haben Grund anzunehmen, dass die Theilbarkeit der Körper keine unbegrenzte, sondern eine begrenzte sei, obgleich die nachweisbare Theilbarkeit über die Grenzen der sinnlichen Wahrnehmung hinaus-

reicht. Ist nun aber die Theilbarkeit eine begrenzte, so kann man sich jeden Körper aus einer Summe von kleinen, durch Cohäsion zusammengehaltenen, nicht weiter mehr theilbaren Theilchen bestehend denken, welche man Atome nennt (von *α* privat. und *τεμνω*).

Diese Anschauung mit ihren Consequenzen wird unter der Bezeichnung atomistische Theorie zusammengefasst.

Aggregatzustand.

Aggregatzustände.

Alle Körper sind entweder fest, tropfbarflüssig, gas- oder luftförmig.

Fest ist der Stein, das Holz, das Glas, das Eisen, tropfbarflüssig das Wasser, das Oel, das Quecksilber, luft- oder gasförmig die atmosphärische Luft u. s. f.

Diese drei Zustände, welche die Körper zeigen, nennen wir Aggregatzustände.

Die Aggregatzustände der Körper sind relative

Der Aggregatzustand eines Körpers ist kein absoluter, d. h. ein fester Körper bleibt nicht unter allen Umständen fest, ein flüssiger flüssig u. s. w., sondern es kann ein und derselbe Körper unter verschiedenen Umständen verschiedene Aggregatzustände zeigen, es kann ein Körper das einemal fest, das anderemal flüssig, ein drittesmal gasförmig sein. So das Wasser, welches, gewöhnlich flüssig, im Winter fest, zu Eis wird, und welches wir durch Erwärmung in den luftförmigen Aggregatzustand überführen können, und so mehrere andere Körper. Viele Körper kennt man nur in zwei Aggregatzuständen, fest und flüssig, andere nur gasförmig. Der Aggregatzustand der Körper also ist nur ein relativer Begriff, man kennt aber im Allgemeinen die Bedingungen, von denen er abhängig ist.

Sie sind abhängig von der Temperatur und vom Drucke, unter dem sie sich befinden.

Der Aggregatzustand der Körper ist abhängig von der Temperatur und dem Drucke, unter dem sie sich befinden.

Durch Erhöhung der Temperatur, durch Erwärmung, werden feste Körper flüssig, flüssige Körper luft- oder gasförmig. Ein fester Körper, der bei einem gewissen Grade der Erwärmung flüssig wird, kann bei noch stärkerer Erwärmung luftförmig werden.

Das Blei ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, wenn wir es bis zu einem gewissen Grade erhitzen, so wird es flüssig: es schmilzt. Aehnlich verhalten sich Kupfer, Eisen, Zinn. Das Silber, ebenfalls ein fester Körper, ein Metall, bis auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, wird gleichfalls flüssig und schmilzt; wenn wir es aber einer noch stärkeren Hitze aussetzen, wie wir dieselbe durch eine kräftige galvanische Säule hervorrufen können, so verwandelt sich das Silber in Gas, d. h. es wird luftförmig. Auch der Schwefel gehört zu jenen Körpern, welche bei verschiedenem Grade der Erwärmung flüssig und luftförmig werden. Bei gewöhnlicher Temperatur fest, wird er erwärmt flüssig, und dann bei gesteigerter Hitze luftförmig.

Durch Erniedrigung der Temperatur, durch Abkühlung, durch Kälte werden luftförmige Körper flüssig, flüssige fest. Die Kälte ist sonach in ihrer Wirkung auf den Aggregatzustand der Körper der Wärme direct entgegengesetzt.

Wenn wir Wasserdampf, d. h. luftförmiges Wasser, stark abkühlen, so wird es wieder flüssig, geht die Abkühlung bis zu einer gewissen Grenze, so wird es fest: es gefriert. In unseren Wohnungen ist immer eine gewisse Menge Wasserdampf. Ist es draussen kalt, so sehen wir dies sogleich an dem sogenannten Anlaufen der Fensterscheiben. Indem sich nämlich die Temperatur derselben durch die Kälte von aussen erniedrigt, machen sie den mit ihnen in Berührung kommenden Wasserdampf flüssig, der sich daher in Tropfen an ihnen ansammelt. Steigt die Kälte, so wird auch an den Fenstern das Wasser fest, die Fenster frieren zu.

Wenn wir Quecksilber, ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Metall, erhitzen, so verwandelt es sich bei einem gewissen Grade der Erwärmung in luftförmiges Quecksilber. So lange diese Temperatur währt, bleibt es luftförmig, so wie sie aber sinkt, so beginnt das luftförmig gewordene wieder den flüssigen Aggregatzustand anzunehmen. Erkältet man das Quecksilber sehr stark, so wird es fest.

Die Temperaturen, bei welchen die Körper ihren Aggregatzustand ändern, sind bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden. So wird der Phosphor, ein fester Körper, schon bei einer Temperatur flüssig, die nicht halb so hoch ist, wie diejenige, die siedend heisses Wasser zeigt, während die, bei der das Blei flüssig wird, weit über dreimal so hoch, und jene, bei der das Silber schmilzt, mehr wie zehnmal so hoch ist. Wasser und Quecksilber sind beide flüssig, können aber durch Erniedrigung der Temperatur fest werden. Die Temperatur aber, bei der das Quecksilber fest wird, ist vierzig mal niedriger, als diejenige, bei welcher das Wasser gefriert. Manche Luftarten endlich verwandeln sich schon bei einer Temperatur, welche um wenig niedriger ist, wie die des schmelzenden Eises, in Flüssigkeiten, während andere dazu eine um vieles niedrigere Temperatur erfordern.

Aus den angeführten Beispielen erhellt zur Genüge, dass die Temperaturen, bei welchen die Körper ihre Aggregatzustände ändern, sehr verschiedene sind. Die Temperatur aber, bei welcher ein und derselbe Körper seinen Aggregatzustand ändert, ist eine constante, sich gleichbleibende, das heisst, wenn ein bestimmter fester Körper durch Wärme flüssig, ein flüssiger luftförmig wird, so geschieht dies stets bei derselben Temperatur; ebenso ist die Temperatur, bei welcher luftförmige Körper flüssig und flüssige fest werden, eine constante.

Schmelzpunkt, Siedpunkt, Erstarrungspunkt.

Die Temperatur, bei welcher ein fester Körper flüssig wird, heisst man seinen Schmelzpunkt; die, bei welcher flüssige Körper gas- oder luftförmig werden, ihren Siedpunkt, die, bei welcher flüssige Körper fest werden, ihren Erstarrungspunkt; die Temperatur, bei welcher

luftförmige Körper sich in Flüssigkeiten verwandeln, nennt man ihre Verdichtungstemperatur.

Verdichtungstemperatur.

Wenn man Gase, d. h. luftförmige Körper, in den flüssigen oder festen Aggregatzustand überführt, so bezeichnet man dies durch den Ausdruck Verdichtung.

Der Aggregatzustand der Körper ist ausser der Temperatur auch von dem Drucke abhängig, unter welchem sie sich befinden. Durch sehr starken Druck können wir namentlich viele luftförmige Körper zu Flüssigkeiten verdichten, während andererseits Flüssigkeiten, welche unter gewöhnlichem Drucke: dem der atmosphärischen Luft, — welcher, wie wir später hören werden, gleich ist dem Gewichte einer Quecksilbersäule von 28 P. Z. Höhe, — eine gewisse Erwärmung bedürfen, um luftförmig zu werden, im luftverdünnten oder luftleeren Raume, unter dem Recipienten der Luftpumpe, ohne Erwärmung und sehr rasch luftförmig werden.

Wenn wir einen luftförmigen Körper, welchen wir später unter dem Namen schweflige Säure näher kennen lernen werden, einem Drucke aussetzen, welcher ungefähr zweimal so gross ist, wie der der atmosphärischen Luft, sonach gleich dem Gewichte einer Quecksilbersäule von $28 \times 2 = 56$ P. Z. Höhe, so verwandelt sich das schwefligsaure Gas in eine Flüssigkeit, während wir, um die Kohlensäure, einen anderen luftförmigen Körper, zu einer Flüssigkeit zu verdichten, einen Druck anwenden müssen, der 36 mal so gross ist, wie der der atmosphärischen Luft. Man sieht hieraus auch, dass der Druck, durch welchen die Verdichtung der Luftarten bewirkt wird, ein sehr verschiedener ist. — Das Wasser ist ein bei gewöhnlichen Verhältnissen flüssiger Körper. Wenn wir es bis zu einem gewissen Punkte, bis zu seinem Siedpunkte, erwärmen, so wird es gasförmig. Wenn wir aber Wasser in einen luftleeren Raum, sonach in einen Raum bringen, in welchem auf dem Wasser nicht mehr der Druck der atmosphärischen Luft lastet, so beginnt das Wasser von selbst ohne alle Erwärmung zu sieden, d. h. sich in Wassergas zu verwandeln. Damit im Zusammenhange steht es, dass der Siedpunkt der Flüssigkeiten sich erniedrigt, wenn der Druck der Luft geringer wird, dass sonach bei geringerem Luftdrucke, wie derselbe auf hohen Bergen z. B. stattfindet, die Flüssigkeiten bei einer Temperatur zu sieden, d. h. sich in Dampf zu verwandeln beginnen, welche niedriger ist, als die, bei welcher sie unter gewöhnlichem Luftdrucke sieden. Es gründet sich hierauf eine Methode der Höhenmessung. Die Verdichtung der luftförmigen Körper kann, wie aus dem Obigen erhellt, sowohl durch Abkühlung, d. h. durch Temperaturerniedrigung, als auch durch Druck bewirkt werden. Die sichersten Wirkungen erzielen wir durch die Vereinigung dieser beiden Momente, und in der That widerstehen der gleichzeitigen Einwirkung der starken Erkältung und sehr starken Druckes nur sehr wenige Luftarten. Die meisten derselben gehen dann in den tropfbarflüssigen Zustand über.

Sind luftförmige Körper entweder durch bedeutende Temperaturerniedrigung oder Druck, oder durch beide Momente tropfbarflüssig geworden, so währt dieser Aggregatzustand derselben gewöhnlich nur so lange, als diese Bedingungen; wird der Druck aufgehoben und die Temperaturerniedrigung macht wieder der gewöhnlichen Temperatur Platz, so kehrt der flüssig gewordene Körper wieder in den luftförmigen Aggregatzustand zurück. Dabei wird soviel Wärme gebunden, d. h. latent, oder mit anderen Worten eine solche Kälte erzeugt (Verdunstungskälte s. w. u.), dass der noch übrig gebliebene flüssige Antheil zuweilen fest wird, oder gefriert.

Die mitgetheilten Thatsachen würden der Hoffnung Raum geben, dass es uns, wenn uns die nöthigen Temperaturen und Druckverhältnisse zu Gebote ständen, gelingen würde, alle Naturkörper in allen drei Aggregatzuständen zu erhalten. Abgesehen aber davon, dass dies nicht der Fall ist, giebt es viele Körper, die eine höhere Temperatur nicht vertragen, indem sie sich in der Wärme zersetzen, d. h. in ihrer Natur ändern.

Bei der Aenderung des Aggregatzustandes der Körper findet eine Erscheinung statt, welche ebenfalls noch hier erwähnt werden muss. Wenn nämlich feste Körper flüssig, und flüssige luft- oder gasförmig werden, so verschwindet dabei stets ein Theil der Wärme für unser Gefühl, er wird latent oder gebunden. Es wird sonach durch eine derartige Veränderung des Aggregatzustandes der Körper eine Temperaturerniedrigung hervorgerufen, die am deutlichsten bei dem Uebergange flüssiger Körper in den gasförmigen oder luftförmigen Zustand beobachtet werden kann, und zuweilen so bedeutend ist, dass keine natürliche klimatische Kälte damit verglichen werden kann, eine Kälte, die zuweilen doppelt so gross ist, wie diejenige, welche als Maximum in Polargegenden beobachtet wurde.

Latente Wärme, Verdunstung, Verdunstungskälte.

Wenn wir Aether, eine Flüssigkeit, von der erst später näher die Rede sein kann, auf die Hand tröpfeln, so verwandelt sich dieselbe sehr rasch in Aetherdampf, d. h. wird luftförmig, dabei entsteht auf der Hand das Gefühl intensiver Kälte, und wenn wir die Kugel eines Thermometers mit etwas Baumwolle umwickeln, und auf selbe allmählich Aether träufeln, wobei er sehr rasch luftförmig wird, so fällt das Quecksilber in der Thermometerröhre um viele Grade.

Den Uebergang tropfbarflüssiger Körper in den luftförmigen Aggregatzustand nennen wir Verdunstung, und die dadurch erzeugte Kälte Verdunstungskälte.

Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit, Nichtflüchtigkeit der Körper.

Feste Körper, die flüssig werden können, nennen wir schmelzbar, feste und tropfbarflüssige Körper, die ohne Zersetzung in den luftförmigen Aggregatzustand übergeführt werden können, nennen wir flüchtig, solche, die diese Eigenschaft nicht besitzen, nichtflüchtig.

Gase und Dämpfe.

Gase nennen wir im Allgemeinen alle luftförmigen Körper. Gewöhnlich aber bezeichnet man mit dem Namen Gas nur solche Körper,

welche unter gewöhnlichen Verhältnissen luftförmig sind, während man durch höhere Temperatur erst luftförmig gewordene Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüssig oder fest sind, Dampf nennt. In diesem Sinne spricht man von Wasserdampf, Schwefeldampf, Joddampf u. s. w., und daher rührt auch der Name Verdampfung für die Ueberführung flüssiger Körper in Dampf, d. h. in den luftförmigen Aggregatzustand.

Permanente Gase nennt man solche luftförmige Körper, welche bisher noch nicht, weder durch Druck, noch durch starke Kälte, zu Flüssigkeiten oder festen Körpern verdichtet werden konnten. Permanente u. coërcible Gase.

Coërcible Gase dagegen solche, welche durch Druck oder Abkühlung verdichtbar sind, d. h. dadurch in Flüssigkeiten oder feste Körper verwandelt werden können.

Viele feste und luftförmige Körper werden auch tropfbarflüssig, wenn wir gewisse andere flüssige Körper auf sie einwirken lassen. Indem sich der feste oder luftförmige Körper in diesen Flüssigkeiten gleichmässig vertheilt und selbst flüssig wird, verschwindet er für unser Auge. Diesen Vorgang nennt man Auflösung, und feste oder luftförmige Körper, die sich in Berührung mit gewissen Flüssigkeiten auf die erwähnte Art gleichmässig vertheilen, nennt man auflösliche. Abgesehen von der Aenderung seines Aggregatzustandes und dem dadurch bedingten Verluste seiner durch das Auge wahrnehmbaren Form erleidet der Körper dadurch keine weitere Veränderung. Wenn wir das Lösungsmittel eines festen nichtflüchtigen Körpers, d. h. die Flüssigkeit, in welcher er gleichmässig vertheilt, aufgelöst ist, durch Erwärmung gasförmig machen, verdunsten, so bleibt der ursprüngliche feste Körper mit allen seinen früheren Eigenschaften zurück. Wenn wir z. B. ein Stück Zucker in ein Glas Wasser bringen, so verschwindet der Zucker allmählich, er löst sich auf, das Wasser hat aber nun den süssen Geschmack des Zuckers angenommen. Verdunsten wir aber das Wasser, indem wir dasselbe in einer flachen Schale erwärmen, so bleibt nach der Verflüchtigung alles Wassers wieder der ursprüngliche Zucker mit allen seinen Eigenschaften zurück. Auflösung.

Eine Auflösung, bei welcher ein fester oder gasförmiger Körper in einer Flüssigkeit selbst flüssig wird, ohne im Uebrigen seine Eigenschaften zu ändern, nennen wir eine einfache Auflösung, wenn dagegen ein fester oder gasförmiger Körper in Berührung mit einer Flüssigkeit sich auflöst, aber dabei tiefgreifende Veränderungen erleidet, ein anderer wird, so nennt man das chemische Auflösung. Einfache u. chemische Auflösung.

Wenn wir z. B. Silber mit Scheidewasser zusammenbringen, so löst sich das Silber auf, allein es erleidet dabei eine totale Veränderung, in Folge deren, wenn wir das Lösungsmittel, das Scheidewasser, entfernen, nicht mehr das ursprüngliche unveränderte Silber, sondern ein ganz neuer, wesentlich verschiedener Körper zurückbleibt: der Silbersalpeter oder sogenannte Höllenstein.

Bei der einfachen Auflösung der Körper wird ebenfalls Wärme latent, Kältemischungen.

oder mit anderen Worten Kälte erzeugt, die manchmal so bedeutend ist, dass wir dadurch die Temperatur um viele Grade unter den Gefrierpunkt des Wassers herabdrücken können. Es beruhen hierauf die sogenannten Kältemischungen, mittelst deren man z. B. Wasser im Hochsommer leicht zum Gefrieren bringen kann.

Auf der Anwendung der Gesetze, von welchen der Aggregatzustand der Körper abhängig ist, beruhen das Sieden, Verdampfen, die Destillation, die Sublimation und das Trocknen.

Sieden und Verdampfen.

Unter Sieden oder Kochen versteht man die Verwandlung einer Flüssigkeit in Dampf durch Erhitzen derselben, wobei die Erscheinungen stattfinden, welche man im gewöhnlichen Leben mit Aufwallen und Siedegeräusch bezeichnet. Wird nämlich eine in einem beliebigen Gefässe enthaltene Flüssigkeit erhitzt, so wirkt die Wärme zunächst auf die den Wandungen und gewöhnlich dem Boden des Gefässes anliegenden Flüssigkeitstheilchen. Steigt nun die Temperatur bis zu jener Höhe, bei welcher sich die Flüssigkeit in Dampf verwandelt, so sind es diese Flüssigkeitstheilchen, welche zuerst in Dampf verwandelt werden. Es lösen sich daher von den Wandungen die Blasen dieses Dampfes ab, und steigen durch die Flüssigkeit an die Oberfläche und bedingen auf diese Weise das Aufwallen oder Blasenwerfen; indem sie ferner hier platzen, erzeugen sie das dem Sieden eigenthümliche singende Geräusch.

Unter Verdampfen oder Verdunsten verstehen wir die Operation überhaupt, durch welche wir eine Flüssigkeit in Dampf verwandeln.

Destillation.

Destillation ist diejenige Operation, vermittelst deren wir eine Flüssigkeit in Dampf verwandeln, den Dampf aber wieder durch Abkühlung verdichten, d. h. in den tropfbarflüssigen Aggregatzustand zurückführen. Ihr Zweck ist die Trennung einer Flüssigkeit von einem festen, darin aufgelösten, nicht flüchtigen Körper oder einer nicht oder weniger flüchtigen Flüssigkeit. Wenn wir z. B. ein Stück Zucker in Wasser auflösen, und wir wollen diesen Zucker wieder in seiner ursprünglichen festen Gestalt erhalten, so verdampfen wir die Lösung, wir verjagen das Wasser. Wenn wir dagegen das reine Wasser wieder gewinnen wollen, so destilliren wir die Lösung, d. h. wir verdampfen das Wasser, verdichten aber die Wasserdämpfe durch Abkühlung. Die Apparate, in welchen wir diese Operation vornehmen, heissen Destillationsapparate. Dieselben bestehen aus drei Theilen. Aus einem Gefässe, in welchem die zu destillirende Flüssigkeit erhitzt, d. h. in Dampf verwandelt wird, aus einer Vorrichtung, in welcher der Dampf durch Abkühlung verdichtet wird, und aus einem Gefässe, in welchem die durch Verdichtung der Dämpfe erhaltene Flüssigkeit aufgesammelt wird.

Sublimation.

Sublimation ist die Ueberführung eines flüchtigen festen Körpers in Dampf, und die Verdichtung des Dampfes durch Abkühlung zu dem ursprünglichen festen Körper. Wir nehmen diese Operation vor, wenn wir einen flüchtigen festen Körper von einem nicht flüchtigen trennen

Digitized by Google

wollen. Der käufliche Indigo z. B. ist ein Gemenge von einem flüchtigen Körper und gewissen nichtflüchtigen Verunreinigungen. Wenn wir den Indigo sublimiren, so erhält man im Sublimat den reinen Indigo, während die nichtflüchtigen Verunreinigungen zurückbleiben.

Trocknen.

Wenn festen Körpern mechanisch Flüssigkeiten in variabler Menge anhängen, so nennen wir sie **feucht**. Die Feuchtigkeit der festen Körper beruht in den bei Weitem gewöhnlichsten Fällen auf einem mechanisch zurückgehaltenen Wassergehalte derselben. Das Wasser aber ist eine Flüssigkeit, welche durch Wärme vollkommen luftförmig wird. Wenn wir daher feuchte Körper in die Wärme bringen, so geht ihr Wassergehalt als Wasserdampf fort und sie werden trocken. Diese Operation ist das **Trocknen**.

Cohäsion.

Cohäsion.

Alle festen Körper haben eine selbstständige Gestalt, die flüssigen Körper haben keine selbstständige Gestalt; ihre Gestalt ist abhängig von der Form des Gefässes, in dem sie sich befinden; die gasförmigen Körper haben ebenfalls keine selbstständige Gestalt, sie haben aber auch kein bestimmtes Volumen, d. h. ihr Volumen ist nur abhängig von dem Drucke, der auf ihnen lastet. Wenn wir Wasser, welches eine Flasche von gewisser Grösse anfüllt, in eine Flasche geben, welche noch einmal so gross ist, so wird das Wasser diese Flasche nur zur Hälfte füllen, und wenn wir die grössere Flasche mit Wasser füllen, und nun versuchen all dieses Wasser in die kleinere zu bringen, etwa durch starken Druck, so wird uns dies auf keine Weise gelingen, denn Flüssigkeiten ebenso wie auch feste Körper haben ein bestimmtes Volumen. Wenn wir dagegen einen luftförmigen Körper, der eine Flasche von bestimmter Grösse erfüllt, in eine doppelt so grosse Flasche bringen, so füllt er auch diese aus, indem er sich um so vieles ausdehnt, als das Mehr der Capacität der Flasche beträgt; und wenn wir luftförmige Körper einem starken Drucke aussetzen, so können wir sie auf $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_{10}$ ihres früheren Volumens zusammenpressen, wir können daher auch ein Gas, welches eine grosse Flasche anfüllt, ohne Schwierigkeit in eine bei Weitem kleinere übertragen.

Diese Erscheinungen sind abhängig von der **Cohäsion**. Wir verstehen unter Cohäsion das Aneinanderhaften der kleinsten Körpertheilchen oder Molecüle. Dieses Aneinanderhaften ist ein innigeres bei den festen Körpern, wie bei den tropfbarflüssigen, es ist gleich 0 bei den gasförmigen, bei welchen der Gegensatz der Cohäsion: die Expansion, das Bestreben der Theilchen, sich von einander zu entfernen, sich auszudehnen, überwiegt.

Die Innigkeit, mit welcher die Molecüle eines Körpers aneinanderhaften, ist eine verschiedene bei den festen und bei den tropfbarflüssigen Körpern; sie ist aber auch verschieden bei den verschiedenen festen

Körpern. Sie ist hier messbar durch den Widerstand, welchen ein fester Körper den Versuchen, seine Cohäsion aufzuheben, entgegensetzt.

Cohäsion und Aggregatzustand stehen in inniger Wechselbeziehung, insofern letzterer von ersterer abhängig ist. Die Cohäsion ist ferner ebenso wie der Aggregatzustand abhängig von der Temperatur.

Ausdehnung der Körper.

Es ist ein allgemeines Naturgesetz, dass durch die Erwärmung die Cohäsion der Körper vermindert werde. Durch Erwärmung entfernen sich nämlich die kleinsten Theilchen der Körper von einander und letztere vergrössern dadurch ihr Volumen, sie dehnen sich aus. Ausdehnung der Körper ist die allgemeinste Wirkung ihrer Erwärmung, gleichviel, ob sie fest, tropfbarflüssig oder gasförmig sind.

Zusammenziehung derselben.

Temperaturerniedrigung dagegen vermehrt die Cohäsion der Körper, d. h. sie nähert ihre kleinsten Theilchen oder Moleküle einander, sie vermindert daher ihr Volumen. Durch Kälte ziehen sich die Körper auf ein geringeres Volumen zusammen, gleichgültig ob sie fest, flüssig oder gasförmig sind. Durch Erwärmung ausgedehnte Körper ziehen sich beim Erkalten auf ihr ursprüngliches Volumen wieder zusammen.

Feste Körper dehnen sich durch Erwärmung weniger aus, als flüssige, gasförmige aber viel beträchtlicher, als letztere.

Die Ausdehnung der Körper durch die Wärme erfolgt in einem bestimmten Raumverhältnisse zu den Temperaturgraden.

Die Ausdehnung ferner, welche feste und tropfbarflüssige Körper erleiden, ist bei den verschiedenen festen und flüssigen Körpern eine verschiedene bei gleichen Temperaturen, während sich alle Gase für gleiche Temperaturen gleich stark ausdehnen. Wenn man z. B. eine Stange Blei von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu der des kochenden Wassers erwärmt, so wird sie auf je 351 Maasstheile, Zolle, Linien etc. um 1 Maasstheil länger; wird eine Goldstange von gleicher Grösse ebenso erwärmt, so wird sie erst auf je 682 Maasstheile, welche sie lang ist, um einen Maasstheil länger. Man sieht aus diesem Beispiele auch, dass die Ausdehnung der festen Körper im Ganzen eine ziemlich geringe ist. Auch bei den Flüssigkeiten dehnen sich einige viel beträchtlicher aus, als andere. Erwärmt man z. B. Weingeist, Wasser und Quecksilber von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu der des kochenden Wassers, so werden 9 Maasse Weingeist zu 10 Maassen, 22,7 Maasse Wasser zu 23,7 Maassen und 55,5 Maasse Quecksilber werden zu 56,5 Maassen. Weingeist dehnt sich also 6 mal stärker aus, als Quecksilber. Alle gasförmigen Körper dagegen, ohne Unterschied ihrer Natur, dehnen sich zwischen gleichen Temperaturgrenzen gleichmässig aus, und wenn wir einen Maasstheil Gas von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu jener des kochenden Wassers erwärmen, so wird dieser Maasstheil zu 1,3665 Maasstheilen. Feste ebensowohl als flüssige Körper dehnen sich ausserdem auch insofern nicht gleichmässig aus, als ein und derselbe Körper sich in höheren Temperaturen stärker ausdehnt, als in niederen, während Gase sich auch in höheren Temperaturen nahezu gleich ausdehnen, wie in niederen.

Digitized by Google

Erscheinungen, welche auf der Ausdehnung der Körper beruhen.

Auf den Gesetzen der Ausdehnung und Zusammenziehung der Körper beruhen zahlreiche Erscheinungen. So die Thatsache, dass man eiserne Wagenräder, bevor man sie auflegt, stark erhitzt. Werden sie im erhitzten Zustande angelegt, und hierauf durch Uebergiessen mit kaltem Wasser abgekühlt, so ziehen sie sich zusammen und umfassen das Holzwerk des Rades mit sehr bedeutender Kraft. Die Ausdehnung der Körper durch Wärme und die Zusammenziehung derselben durch Abkühlung ist der Grund, warum Saiteninstrumente durch Temperaturwechsel sich verstimmen, warum die Uhren, welche metallene Uhrenpendel haben, im Winter vor, im Sommer nachgehen, warum man zwischen den Eisenbahnschienen selbst und zwischen ihnen und den Nägeln, mittelst deren man sie an die Schwellen befestigt, Spielraum lässt, warum Nägel an der Wand allmählich locker werden, warum man Dampf- und Rauchröhren nicht unmittelbar an den Wänden anliegend, sondern in einiger Entfernung davon hinführt, warum endlich Glas- und Porzellangefässe springen, wenn man, ohne sie vorher anzuwärmen, heisses Wasser oder heisse Flüssigkeiten überhaupt hineingiesst. Auf den Gesetzen der Ausdehnung der Körper durch die Wärme und der Zusammenziehung derselben durch die Kälte beruhen unsere Wärmemesser überhaupt, und namentlich das Thermometer.

Das Thermometer.

Die Wärme erkennen wir aus ihren Wirkungen, welche zahlreich sind. Mit dem Namen Temperatur aber bezeichnen wir das Maass der Wärme, den Grad, die Intensität derselben. Um den Grad der uns umgebenden Wärme zu ermitteln, können wir bis zu einem gewissen Grade unser Gefühl anwenden, d. h. die von unserem gesunden Organismus percipirte Wirkung der Wärme. Unser Gefühl sagt uns auf ganz untrügliche Weise, dass es im Allgemeinen im Sommer wärmer ist, als im Winter, dass es an manchen Sommertagen ganz besonders heiss, an manchen Wintertagen ganz besonders kalt ist; allein geringe Unterschiede in der Temperatur können wir durch das Gefühl nicht mehr ermitteln. Dazu bedienen wir uns seit mehr als zwei Jahrhunderten eines Instrumentes, welches durch die Ausdehnung eines Körpers durch die Wärme, in einem bestimmten Raumverhältnisse zum Maasse der Wärme stehend, die Veränderungen der Temperatur anzeigt. Dieses Instrument ist das Thermometer, und der am häufigsten angewandte Körper, durch dessen Volumveränderungen man die Temperatur bemisst, das Quecksilber.

Ausser den Quecksilberthermometern hat man für bestimmte Zwecke noch Weingeist- und Lufthermometer construirt.

Man wendet das Quecksilber vorzugsweise deshalb an, weil feste Körper sich zu wenig ausdehnen, um sehr geringe Temperaturdifferenzen erkennen zu lassen, weil sich ferner die Gase schon durch geringe Wärmevermehrung so sehr ausdehnen, dass sie für gewöhnliche Zwecke nicht geeignet sind, und weil endlich die Flüssigkeiten zwischen diesen Extremen nicht allein eine geeignete Mitte halten, sondern das Quecksilber ganz besonders durch die Gleichförmigkeit seiner Ausdehnung innerhalb

grösserer Temperaturgrenzen vor anderen Flüssigkeiten ausgezeichnet ist. Das Quecksilberthermometer besteht im Wesentlichen aus einer feinen Glasröhre, welche an dem einen Ende zu einer Kugel ausgeblasen und bis zu einer gewissen Höhe mit Quecksilber gefüllt ist. Das Quecksilber füllt die Kugel und einen Theil der engen Röhre, welche oberhalb des Quecksilbers luftleer gemacht und an ihrem oberen Ende zugeschmolzen ist. Wird die Kugel eines derartigen Instrumentes erwärmt, so sieht man in Folge der dadurch bewirkten Ausdehnung des Quecksilbers dasselbe in der Röhre in die Höhe steigen. Um sonach eine Zunahme der Wärme oder Abnahme derselben, wo dann das Quecksilber in der Röhre natürlich fällt, zu constatiren, würde ein derartiger Apparat genügen. Um aber dafür und namentlich für das Maass der Wärme einen bestimmten, gemeinverständlichen Ausdruck zu gewinnen, ist es nöthig, dem Instrumente eine Gradeintheilung, eine sogenannte Scala zu geben.

Dies geschieht dadurch, dass man zuerst zwei fixe Punkte ermittelt, bis zu welchen das Quecksilber bei einer gewissen Erwärmung steigt, und bei einer gewissen Abkühlung fällt. Zu diesem Behufe taucht man die Kugel des Instrumentes in schmelzendes Eis und bemerkt sich den Punkt, bis zu welchem nun das Quecksilber in der Röhre fällt. Es ist, man mag den Versuch anstellen, so oft man will, stets derselbe. Man macht an dieser Stelle einen feinen Theilstrich, um ihn ein- für allemal zu fixiren. Diesen Punkt nennt man Gefrierpunkt oder Eispunkt. Hierauf taucht man die Kugel des Instrumentes in kochendes Wasser. Die Folge ist ein rasches Steigen des Quecksilbers in der Röhre bis zu einem gewissen Punkte, der sich aber gleichbleibt, man mag den Versuch wiederholen, so oft man will. Man markirt ihn und nennt ihn Siedpunkt. Den Zwischenraum nun zwischen diesen beiden fixen Punkten nennt man Fundamentalabstand, und versieht ihn mit einer gewissen Anzahl gleich grosser, d. h. gleich weit von einander abstehender Theilstriche oder Grade. Die Anzahl und sonach auch die Grösse dieser Theilstriche ist aber eine conventionell willkürliche und bei den verschiedenen üblichen Thermometern verschiedene.

Arten desselben. Réaumur.

Die üblichen Quecksilberthermometer sind das Réaumur'sche, Celsius'sche und Fahrenheit'sche. Bei dem Réaumur'schen Thermometer, welches in Deutschland das gewöhnliche ist, ist der Eispunkt mit 0 bezeichnet, und der Fundamentalabstand, d. h. der Zwischenraum zwischen dem Eispunkt und dem Siedpunkt, ist in achtzig gleich grosse Theile oder Grade eingetheilt, so dass der Siedpunkt, der Punkt, bis zu welchem das Quecksilber in der Röhre steigt, wenn man die Kugel des Instrumentes in kochendes Wasser taucht, mit 80 bezeichnet ist.

Celsius.

Das Celsius'sche Thermometer, das bei wissenschaftlichen Untersuchungen ausschliesslich angewandte und auch in Frankreich allgemein angenommene, hat den Eispunkt ebenfalls mit 0 bezeichnet, der Fundamentalabstand aber ist in 100 gleich grosse Theile oder Grade

Digitized by Google

eingetheilt, so dass der Siedpunkt die Zahl 100 hat. Es sind sonach die Celsius'schen Thermometergrade, da hier derselbe Raum, der bei Réaumur in 80 Theile eingetheilt ist, in 100 Theile getheilt wird, kleiner, wie die Réaumur'schen.

Indem die Theilstriche genau nach derselben Abstandsgrösse über den Siedpunkt und unter den Gefrierpunkt bei den Instrumenten fortgesetzt werden, erhält man die Gradeintheilung für die höheren und niedereren Temperaturen, als die des kochenden Wassers und schmelzenden Eises sind. Bei den Instrumenten von Réaumur und Celsius werden alle Grade über 0 mit + bezeichnet und auch wohl Wärmegrade genannt, während die unter 0 liegenden mit — bezeichnet und im gewöhnlichen Leben Kältegrade genannt werden.

Fahrenheit.

Eine andere Eintheilung hat das Fahrenheit'sche Thermometer, welches in England sehr gebräuchlich ist. Der Eispunkt ist hier nicht mit 0, sondern mit 32 bezeichnet, der Siedpunkt aber mit 212, so dass der Fundamentalabstand in 180 gleiche Theile eingetheilt ist. Es sind sonach die Fahrenheit'schen Grade die kleinsten. Die Theilung wird in gleichem Verhältnisse oberhalb des Sied- und unterhalb des Gefrier- oder Eispunktes fortgesetzt, und es kommt an den Fahrenheit'schen Instrumenten der 0-Punkt 32 Grade unter den Eispunkt oder den 0-Punkt bei den anderen Instrumenten zu liegen.

Um sonach für die Temperatur einen gemeinverständlichen Ausdruck zu gewinnen, ist es nöthig, zu wissen, auf welches Instrument sich die Angaben beziehen, und welches das Eintheilungsprincip dieses Instruments ist. Dabei darf man ferner nicht vergessen, dass es nicht die Wärme selbst ist, welche man durch das Thermometer ermittelt, sondern nur das Maass derselben, und zwar durch die Wirkung derselben auf das Volumen eines Körpers. Wenn ich sonach sage, wir haben heute 27 Grad Wärme, so hat dies nur dann einen Sinn, wenn ich weiss, dass damit ein bestimmter Punkt an der Thermometerröhre gemeint ist, bis zu welchem das Quecksilber bei einer gewissen Erwärmung steigt, und wenn ich weiss, auf welches Instrument sich diese Angabe bezieht; wenn ich die Wirkung einer solchen Temperatur auf meinen Organismus wiederholt beobachtet habe, so kann ich mir mit dem Ausdrucke 27 Wärmegrade auch eine Vorstellung von den Wirkungen einer solchen Temperatur machen.

Da die Gradeintheilung bei den verschiedenen Instrumenten eine verschiedene ist, so ist es bei Thermometerangaben nöthig, ein Zeichen beizufügen, welches das Instrument, auf welches sich die Angaben beziehen, angibt. Man bezeichnet die Réaumur'schen Grade mit R., die Celsius'schen mit C., die Fahrenheit'schen mit F., und die Grade selbst mit ^{0}, welches man oben an die betreffende Zahl und rechts von derselben setzt. Z. B. 21°R., 63°C., 79°F. u. s. w.

Die gleiche Wärme wird bei den verschiedenen Instrumenten natürlich durch sehr verschiedene Zahlen angegeben. Nachstehende Tabelle macht dies anschaulich. Es sind:

Vergleichende Tabellen.

Réaumur.	Celsius.	Fahrenheit.	Réaumur.	Celsius.	Fahrenheit.
0	0	+ 32	+ 40	50	+ 122
+ 1	1,25	34,25	45	56,25	133,25
5	6,25	43,25	50	62,5	144,5
10	12,5	54,5	55	68,75	155,75
15	18,75	65,75	60	75	167
20	25	77	65	81,25	178,25
25	31,25	88,25	70	87,5	189,5
30	37,5	99,5	75	93,75	200,75
35	43,75	110,75	80	100	212

Es sind ferner:

Celsius.	Réaumur.	Fahrenheit.	Celsius.	Réaumur.	Fahrenheit.
— 20	— 16	— 4	+ 50	+ 40	+ 122
— 10	— 8	+ 14	60	48	140
0	0	32	70	56	158
+ 10	+ 8	50	80	64	176
20	16	68	90	72	194
30	24	86	100	80	212
40	32	104			

Formeln zur Reduction der Grade.

Will man übrigens Réaumur'sche Grade in Celsius'sche verwandeln, so multiplicirt man die Zahl der Réaumur'schen Grade mit 5, und dividirt in das Product mit 4. Der Quotient giebt die Celsius-Grade an.

Will man umgekehrt Celsius-Grade in Réaumur'sche verwandeln, so multiplicirt man die Anzahl der Celsius-Grade mit 4 und theilt das Product durch 5. Der Quotient giebt die Réaumur-Grade.

Zur Verwandlung der Fahrenheit'schen Grade in Celsius'sche zieht man von der gegebenen Grundzahl 32 ab und multiplicirt den Rest mit $^5/_9$, oder, was dasselbe ist, mit 0,55. Verwandelt man umgekehrt Celsius'sche in Fahrenheit'sche, so multiplicirt man mit $^9/_5$ oder 1,8 und addirt zum Product 32.

Es sind sonach 9 Fahrenheit'sche Grade = 5° C. oder 4° R. Hieraus ergeben sich folgende Formeln:

$$x\ C = \frac{5\ R}{4};\quad x\ R = \frac{4\ C}{5}.$$

$$x\ F = (x\ F - 32)\ .\ 0{,}55\ C;\ x\ C = (x\ C\ .\ 1{,}8 + 32)\ F.$$

Bei sehr genauen Thermometern sind auf der Scale nicht allein die ganzen Grade, sondern auch Bruchtheile derselben angegeben. So ist bei genauen Celsius'schen Instrumenten jeder Grad in zehn Theile eingetheilt.

Die Anwendung des Quecksilberthermometers findet in den Eigenschaften des Quecksilbers eine Grenze. Sinkt nämlich die Temperatur bis auf ungefähr — 39° C., so gefriert das Quecksilber in der Röhre, und steigt sie auf + 320° C., so verdampft das Quecksilber und fängt ungefähr bei + 360° C. an zu sieden.

Weingeistthermometer und Pyrometer.

Um Temperaturen zu messen, welche unter — 39° C. liegen, bedienen wir uns der Weingeistthermometer, da Weingeist eine Flüssigkeit ist, welche durch die grösste Kälte, die wir erzeugen können, noch nicht zum Gefrieren gebracht wurde. Ihre nähere Beschreibung mag in physikalischen Lehrbüchern nachgesehen werden. Zur Bestimmung höherer Wärmegrade, wie + 320° C., besitzen wir keine zuverlässigen und genauen Instrumente. Die sogenannten Pyrometer, welche dazu dienen sollen, beruhen auf der Ausdehnung, welche gewisse feste Körper durch die Hitze erleiden, die mittelst mechanischer Zeigerapparate zur Anschauung gebracht wird. Die bekannteren darunter sind das Daniel'sche und Wedgewood'sche. Ihre Beschreibung gehört in die Physik.

Auch Lufthermometer mit metallener Kugel und Röhre hat man zur Bestimmung sehr hoher Temperaturen benutzt.

Noch muss endlich erwähnt werden, dass bei allen Temperaturbestimmungen, bei denen eine möglichst grosse Genauigkeit erfordert wird, die Veränderung berücksichtigt werden muss, welche durch die Ausdehnung des Glases des Thermometers in den Messungen bewirkt wird, ein Umstand, der namentlich bei höheren Temperaturen ins Gewicht fällt.

Schwere und Wägbarkeit.

Schwere.

Alle Körper sind schwer, d. h. sie haben das Bestreben, sich der Erde zu nähern, sie werden von der Erde angezogen. Die Anziehung, welche die Erde auf die Körper ausübt, oder die Schwere der letzteren ist es, was sie fallen macht.

Ruht ein Körper auf einer Unterlage, so kann er nicht fallen; er übt aber dann in Folge seines Bestrebens, zu fallen, einen Druck auf seine

Digitized by Google

Unterlage aus. Die Grösse oder den Betrag dieses Druckes nennen wir sein Gewicht.

Gewicht und Wägbarkeit.

Der Ausdruck: alle Körper sind wägbar, fällt in seiner Bedeutung mit dem Ausdrucke: alle Körper sind schwer, zusammen.

Im gewöhnlichen Leben versteht man häufig unter schwer sein, Gewicht haben. Wir sagen ein Körper sei schwer, wenn er einen sehr starken Druck auf seine Unterlage, z. B. auf unsere Hand, auf der er liegt, ausübt. Wir sagen ferner, ein Körper sei schwerer wie andere, wenn er einen stärkeren Druck auf unsere Hand, auf unsern Rücken, auf dem er liegt, ausübt.

Das Gewicht der Körper ist ihrer Masse proportional.

Das Gewicht eines Körpers ist stets seiner Masse proportional. Das heisst: je grösser die Quantität der Materie eines Körpers, desto grösser ist sein Gewicht, desto grösser ist der Druck, welchen er auf seine Unterlage ausübt. Wenn ein Laib Brod von gewisser Grösse ein gewisses Gewicht besitzt, so wird ein noch einmal so grosser Laib das Doppelte dieses Gewichts zeigen, und die Hälfte eines Zuckerhutes wird halb so viel wiegen, wie der ganze.

Die Wage.

Zur genauen Bestimmung des Druckes, welchen die Körper auf ihre Unterlage ausüben, oder ihres Gewichtes, dient die Wage. Die Theorie der Wage beruht auf dem physikalischen Gesetz vom Gleichgewicht der Kräfte, welches in der Physik seine Erörterung findet. Mittelst der Wage bestimmen wir das Gewicht der Körper, indem wir ermitteln, wie viel Masse eines Körpers nöthig ist, um dem Drucke, welchen ein anderer Körper auf seine Unterlage ausübt, das Gleichgewicht zu halten. Wenn ich auf die eine Wagschale der Wage ein Stück Zucker bringe, und auf die andere einen goldenen Fingerring und überdies einen eisernen Schlüssel und ein Taschenmesser, und nun die Wage im Gleichgewichte steht, so habe ich ermittelt, dass, um dem Drucke, welchen das Stück Zucker auf seine Unterlage, die eine Wagschale, ausübt, das Gleichgewicht zu halten, mein goldener Fingerring, ein Schlüssel von bestimmter Grösse und mein Taschenmesser nöthig sind. Das Gewicht eines Stückes Zuckers von bestimmter Grösse beträgt also so viel, wie das des Ringes, Schlüssels und Messers zusammengenommen. Hierdurch erhalte ich aber keine für Andere verständliche Resultate, denn Derjenige, der meinen Ring u. s. w. nicht kennt, kann sich von dem Gewichte und der Masse dieser Dinge und sonach auch von dem Gewicht und der Masse des Stückes Zucker keinen Begriff machen. Um gemeinverständliche Resultate zu gewinnen, muss man bei der Gewichtsbestimmung der Körper auf dem Wege allgemeiner Uebereinkunft gewisse Masseneinheiten festsetzen, welche man ein- für allemal anwendet, um die durch den zu wägenden Körper hervorgerufene Störung des Gleichgewichts der Wage wieder aufzuheben. Diese auf conventionellem Wege angenommenen Masseneinheiten sind die Gewichte. Wenn wir daher sagen, ein Körper von bestimmter Masse,

Gewichte.

z. B. ein Stück Zucker, wiege 2 Pfund und 6 Loth, so heisst das, er übt denselben Druck aus, wie zwei von den Masseneinheiten oder Gewichtseinheiten, welche wir Pfunde nennen, und sechs von den Gewichtseinheiten, welche wir Lothe nennen. Wäre die ganze civilisirte Welt über vollkommen gleiche Gewichtseinheiten übereingekommen, wäre z. B. die Gewichtseinheit, welche wir Pfund nennen, überall angenommen und gleich, so wäre der Ausdruck Pfund, Loth u. s. w. allgemein verständlich. Dies ist aber leider nicht der Fall. Nicht nur ist die Benennung und die Masse der Gewichtseinheiten in den verschiedenen Ländern eine verschiedene, sondern auch Gewichtseinheiten von gleicher Benennung haben in den verschiedenen Ländern einen verschiedenen Werth, das heisst: eine verschiedene Masse. So ist das englische Pfund ein anderes wie das österreichische, das preussische ein anderes wie das bairische, das sächsische ein anderes wie das hessische u. s. w. Das sogenannte Medicinalpfund endlich ein anderes wie das bürgerliche; die Medicinalpfunde sind ferner wieder unter sich verschieden u. s. w. Um sonach die Gewichtsangaben zu verstehen, muss man die Gewichtseinheiten kennen, worauf sie sich beziehen, und man muss das Verhältniss kennen, in welchem diese Gewichtseinheiten zu den landesüblichen Gewichten stehen. Bei der Mannigfaltigkeit der verschiedenen Gewichtseinheiten aber ist die Umwandlung, die Reduction derselben auf das landesübliche und daher dem Einzelnen verständliche Gewicht eine sehr mühselige, zeitraubende Sache. Dazu kommt noch, dass die gewöhnlichen Gewichtseinheiten empirische, d. h. ganz willkürlich angenommene sind. Es wird ein Normalgewicht gemacht, und nach diesem werden alle in Gebrauch kommenden normirt. Geht ein solches Normalgewicht verloren, so ist nicht immer auszumitteln, wie schwer es gewesen war.

Grammegewicht.

Das Bewusstsein dieser Calamitäten, die namentlich für diejenigen Naturwissenschaften, in welchen Gewichtsbestimmungen eine wichtige Rolle spielen, wie für Physik und Chemie, von grosser Bedeutung sind, führte zu Ende des vorigen Jahrhunderts in Frankreich zur Aufstellung eines rationellen Gewichtes, welches nun nicht allein in Frankreich das allgemein übliche und allein gesetzliche ist, sondern auch das in allen Naturwissenschaften ausschliesslich angenommene und den Naturforschern der ganzen Welt verständliche darstellt. Dieses Gewicht heisst Grammegewicht und seine Einheit ist die Gramme. Das Grammegewicht ist von dem Längenmaasse abgeleitet, und dieses von einer unveränderlichen Länge, welche von der Gestalt der Erde abgeleitet ist.

Das Grammegewicht ist vom Längenmaasse und dieses von der Gestalt der Erde abgeleitet.

Um ein unveränderliches Längenmaass zu erhalten, wurde der Natur selbst eine unveränderliche Grösse entnommen, nämlich die Länge eines Erdmeridians, welcher bekanntlich der Umfang eines grössten Kreises der Erdkugel ist, welcher durch die beiden Pole geht. Durch eine Reihe mit grösster Sorgfalt von bewährten Physikern und Astronomen ausgeführter Gradmessungen und Bestimmungen wurde die Länge eines Meridianbogens von Dünkirchen bis zur Insel Formentera gemessen, und hieraus

die Länge des Erdquadranten, d. h. des vierten Theils des Erdmeridians, berechnet. Diese Länge theilte man zur Schaffung des Längenmaasses in zehn Millionen gleiche Theile ein und nahm den zehn-millionsten Theil des Erdquadranten, oder, was dasselbe ist, den vierzig-millionsten Theil des Erdmeridians als Einheit des französischen Maasses an. Diese Maasseinheit heisst Meter. Jeder Meter wird nach dem Decimalsystem in 10 Decimeter, in 100 Centimeter und in 1000 Millimeter eingetheilt. 10 Meter heissen ferner 1 Decameter, 100 Meter 1 Hectometer, 1000 Meter 1 Kilometer und 10,000 Meter 1 Myriameter.

Metermaass.

Es sind sonach:

Myriameter		Kilometer		Hectometer		Decameter		Meter
1	=	10	=	100	=	1000	=	10000
		1	=	10	=	100	=	1000
				1	=	10	=	100
						1	=	10

Meter		Decimeter		Centimeter		Millimeter
1	=	10	=	100	=	1000
		1	=	10	=	100
				1	=	10

Verhältniss des Meters zu einigen anderen Längenmaassen.

Das Verhältniss der nachstehenden Längenmaasse zum Metermaasse ist folgendes:

1 preussischer	Fuss ist	= 313,8	Millimeter
1 bairischer	„ „	= 291,8	„
1 österreichischer	„ „	= 316,1	„
1 englischer	„ „	= 304,8	„
1 altfranzösischer (Pariser)	Fuss ist	= 324,8	„
1 deutsche	Meile ist	= 7407	Meter
1 englische	Seemeile ist . . .	= 1852	„

Von dem Längenmaasse, dem Meter, ist auch das französische Flächen- und Körpermaass abgeleitet. Die Einheit des Flächenmaasses ist der Are = 1 Quadrat-Decameter, und die Einheit des Körpermaasses ist der Stere = 1 Kubikmeter. Die Einheit des Hohlmaasses, besonders für Flüssigkeiten, ist der Litre = 1000 Kubikcentimeter. Das Verhältniss des Litre, als des nicht allein in Frankreich, sondern namentlich auch in Rheinbaiern gesetzlich eingeführten Flüssigkeitsmaasses, zu einigen anderen Flüssigkeitsmaassen ergiebt sich aus nachstehender Tabelle. Es sind:

Die Einheit des Flüssigkeitsmaasses ist der Litre.

Verhältniss des Litre zu einigen anderen Flüssigkeitsmaassen.

1 bairisches	Maass	= 1,069 Litre
1 österreichisches	Maass	= 1,415 „
1 preussisches	Quart	= 1,145 „
1 sächsische	Kanne	= 0,935 „

Digitized by Google

Von dem Körpermaasse nun ist die Einheit des französischen Gewichtes abgeleitet. Diese Einheit ist das Gewicht eines Kubikcentimeters reinen Wassers bei einer Temperatur von + 4° C. und führt den Namen Gramme. Die weitere Eintheilung ist, wie bei dem Maasse, eine dem Decimalsystem entsprechende. 10 Grammes heissen 1 Decagramme, 100 Grammes sind = 1 Hectogramme, 1000 Grammes = 1 Kilogramme, 10,000 Grammes = 1 Myriagramme. $^1/_{10}$ Gramme ist ferner = 1 Decigramme, $^1/_{100}$ Gramme = 1 Centigramme, $^1/_{1000}$ Gramme = 1 Milligramme.

1 Gramme ist das Gewicht eines C. C. Wassers bei + 4° C.

Es sind sonach:

Myriagramme		Kilogramme		Hectogramme		Decagramme		Gramme
1	=	10	=	100	=	1000	=	10000
		1	=	10	=	100	=	1000
				1	=	10	=	100
						1	=	10

Gramme		Decigramme		Centigramme		Milligramme
1	=	10	=	100	=	1000
		1	=	10	=	100
				1	=	10

Nachstehende Tabelle giebt das Verhältniss des Grammegewichtes zu einigen anderen.

Es sind:

1 Zollvereinspfund	= 500	Grammes
1 preussisches Pfund	= 467,711	„
1 bairisches „	= 560,00	„
1 badisches „	= 500,00	„
1 Schweizer „	= 500,00	„
1 englisches „	= 453,59	„
1 österreichisches „	= 560,012	„
1 bairisches Medicinalpfund . .	= 360,00	„
1 preussisches „ . .	= 350,78	„
1 bairischer Gran	= 0,062	„
1 preussischer „	= 0,060	„

Verhältniss des Grammgewichts zu einigen anderen Gewichten.

Da die Einheit des französischen Gewichtes die Gramme ist und alle geringeren Gewichte Bruchtheile dieser Einheit sind, so schreibt man bei Gewichtsangaben zuerst die Zahl der Grammes, macht darnach ein Komma und schreibt zur Rechten dieses Kommas die Decigramme, dann die Centigramme und hierauf die Milligramme. Wiegt z. B. ein Körper 21 Grammes, 5 Decigrammes, 3 Centigrammes und 8 Milligrammes, so schreibt man dies einfach: 21,538 Grammes.

Es wurde bereits weiter oben erwähnt, dass das Grammegewicht, welches in Frankreich das allein gesetzliche ist, einem allgemeinen Uebereinkommen zufolge das in der ganzen wissenschaftlichen Welt adoptirte darstelle.

Vorzüge des französischen Gewichtssystems.

Die Hauptvorzüge desselben sind folgende: Es ist ein rationelles Gewicht, da es nicht willkürlich angenommen, sondern von einem Unveränderlichen, dem Längenmaasse der Erde, abgeleitet ist. Es entspricht dem Decimalsystem; die Rechnungen damit werden daher ausserordentlich einfach und bequem, da alles Rechnen mit gemeinen Brüchen wegfällt, und es steht in der innigsten und einfachsten Beziehung zum Körpermaasse. 1 Litre sind 1000 C. C. (Kubikcentimeter). 1 C. C. Wasser bei + 4° C. wiegt 1 Gramme, folglich wiegt 1 Litre Wasser bei + 4° C. genau 1 Kilogramme. Aus dem Maasse einer Flüssigkeit können wir daher, wenn uns ihre Dichtigkeit (siehe unten) bekannt ist, ohne alle Schwierigkeit ihr Gewicht mit aller Genauigkeit berechnen.

Specifisches Gewicht.

Absolutes und specifisches Gewicht.

Das Gewicht eines Körpers an und für sich, so wie wir es durch die Wage ermitteln, nennen wir sein absolutes Gewicht. Wenn wir sagen, ein goldener Ring wiege ein halbes Loth, eine Kanonenkugel 24 Pfund und eine Flintenkugel zwei Loth, so bezeichnen wir damit das absolute Gewicht dieser Gegenstände. Wenn wir aber nun sagen, Gold sei schwerer als Blei, und Blei schwerer als Eisen, so können wir sicherlich damit nicht meinen, dass ein goldener Fingerring schwerer sei, als eine 24pfündige Kanonenkugel von Eisen, und eine Blei-Flintenkugel schwerer, wie eine eiserne Kanonenkugel, sondern wir meinen damit etwas ganz Anderes. Wir meinen damit, dass, wenn wir uns von Gold, Blei und Eisen genau gleich grosse Kugeln oder Stangen oder Ringe u. s. w. anfertigen lassen, dann die Goldkugel u. s. w. schwerer sein wird, wie die Bleikugel, und diese schwerer, wie die Eisenkugel. Mit andern Worten: dass gleiche Volumina dieser Körper ein verschiedenes Gewicht besitzen. Wenn wir die verschiedenen Körper mit einander vergleichen, so finden wir die Thatsache, dass gleiche Volumina oder Raumeinheiten derselben ein verschiedenes Gewicht zeigen.

Die Gewichte gleicher Volumina verschiedener Körper sind ihre specifischen Gewichte.

Diese Gewichte stehen zu einander stets in einem bestimmten Verhältnisse, und sind eine beständige charakteristische Eigenschaft der Körper.

Wenn wir uns vier ganz gleich grosse Gefässe von gleichem Rauminhalt machen lassen, welche genau 100 Grammes Wasser fassen, und wir füllen das eine derselben mit Wasser, ein anderes mit Weingeist, ein drittes mit Vitriolöl, und das vierte mit Quecksilber, so haben wir nun gleiche Volumina dieser verschiedenen Flüssigkeiten. Bestimmen wir

nun ihr Gewicht, so finden wir, dass das Wasser 100 Grms. wiegt, der Weingeist aber nur 80, das Vitriolöl 185 und das Quecksilber 1350 Grms. Die Zahlen 100, 80, 185, 1350 drücken also die respectiven Gewichte gleicher Volumina Wassers, Weingeists, Vitriolöls und Quecksilbers aus, und das Verhältniss dieser Zahlen wird sich natürlich ganz gleich bleiben, wenn die Gefässe nur so gross sind, dass sie 1 Grm. Wasser fassen. Es wird dann der Weingeist 0,8 Grm., das Vitriolöl 1,85 Grm. und das Quecksilber 13,5 Grm. wiegen. Mögen die gleichen Volumina betragen, was sie wollen, stets wird der Weingeist um $^2/_{10}$ leichter sein, wie das Wasser, das Quecksilber aber 13,5 mal und das Vitriolöl $^{85}/_{100}$ mal schwerer.

Unter Dichtigkeit der Körper verstehen wir das Verhältniss ihres Gewichtes zu ihrem Volumen. Ein Körper besitzt eine um so grössere Dichtigkeit, je schwerer ein gewisses Volumen desselben ist. Ein Volumen Gold ist schwerer wie ein gleiches Volumen Wasser; Gold ist also dichter wie Wasser, oder, was dasselbe sagt, Gold ist specifisch schwerer wie Wasser. Die Begriffe von Dichtigkeit und specifischem Gewicht fallen sonach hier zusammen.

Die Dichtigkeit fällt mit dem Begriffe des specifischen Gewichtes zusammen.

Wenn wir angeben wollen, welches das specifische Gewicht eines Körpers sei, so können wir das nur, indem wir ein bestimmtes Volumen desselben mit einem gleichen Volumen eines anderen Körpers vergleichen, und angeben, wie vielmal das eine schwerer oder leichter ist wie das andere. Um gemeinverständliche Resultate zu gewinnen, ist es aber unstreitig am zweckmässigsten, wenn wir das Volumen eines Körpers = 1 setzen und ermitteln, wie vielmal schwerer oder leichter gleiche Volumina aller übrigen Körper sind.

Man ist übereingekommen, für alle festen und flüssigen Körper das Wasser = 1 zu setzen, und anzugeben, wie vielmal schwerer oder leichter alle übrigen festen oder flüssigen Körper sind, wenn ein ihnen gleiches Volumen Wasser 1 wiegt. Wenn wir sonach sagen, das specifische Gewicht des Quecksilbers sei 13,5, so heisst das, das Quecksilber sei $13^1/_2$ mal schwerer wie ein ihm gleiches Volumen Wasser; wenn wir ferner sagen, das specifische Gewicht des Goldes sei = 19,5, so heisst das, das Gold sei $19^1/_2$ mal schwerer, wie Wasser.

Für die specifischen Gewichte aller festen und flüssigen Körper wird das Wasser = 1 gesetzt, als Einheit angenommen.

Das specifische Gewicht eines festen oder flüssigen Körpers ermitteln, heisst sonach: ermitteln, wie viel ein bestimmtes Volumen dieses Körpers wiegt, wenn ein gleiches Volumen Wasser 1 wiegt. Und man ermittelt dies, indem man das Gewicht des Körpers durch jenes des Wassers dividirt. Wiegt ein Stück Zinn z. B. 70 Grms. und ein ihm gleiches Volumen Wasser 10 Grms., so ist das specifische Gewicht des Zinns $\frac{70}{10} = 7$, denn es verhalten sich

$$10 : 70 = 1 : x = 7.$$

Das specifische Gewicht der Körper ist ausserordentlich verschieden, und namentlich das der Gase ausserordentlich gering, d. h. die Gase sind

sehr leichte Körper. Nachstehende Zusammenstellung macht dies anschaulich.

Es wiegen:

Ein Kubikcentimeter

Platin	21,500	Grammes
Gold	19,361	„
Blei	11,445	„
Eisen	7,788	„
Wasser	1,000	„
Kalium	0,865	„
Atmosphärische Luft . . .	0,00129	„
Wasserstoff	0,000089	„

Für die specifischen Gewichte aller Gase wird die atmosphärische Luft als Einheit angenommen.

Wasserstoff ist also 241573mal leichter wie Platin und 14½mal leichter wie atmosphärische Luft. Es leuchtet ein, dass bei dem geringen specifischen Gewichte der Gase, wenn wir das Wasser = 1 setzen, die für die specifischen Gewichte derselben sich ergebenden Zahlen ungemein kleinwerthige Brüche darstellen würden, ebenso unbequem auszusprechen, als zu schreiben.

Aus diesem Grunde hat man sich dahin geeinigt, das Wasser als Einheit nur für feste und tropfbarflüssige Körper gelten zu lassen, für die Gase aber als Einheit das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft anzunehmen. Wir sagen sonach nicht, das specifische Gewicht des Wasserstoffs sei 0,000089 (indem wir es mit dem des Wassers vergleichen), sondern wir sagen, das specifische Gewicht des Wasserstoffs sei = 0,0692, d. h. wenn ein Volumen atmosphärischer Luft 1 wiegt, so wiegt ein gleich grosses Volumen Wasserstoff nur 0,0692. Und wenn wir sagen, das specifische Gewicht des Kohlensäuregases sei 1,529, so meinen wir damit, es sei um die Hälfte und etwas darüber schwerer, wie atmosphärische Luft. Das specifische Gewicht eines Gases ermitteln, heisst sonach bestimmen, um welche Grösse dasselbe schwerer oder leichter ist, wie das der atmosphärischen Luft (= 1 gesetzt).

Das specifische Gewicht der Körper ist abhängig von der Temperatur.

Durch die Wärme werden, wie oben ausführlich auseinandergesetzt wurde, alle Körper ausgedehnt, d. h. der Raum, den sie erfüllen: ihr Volumen, wird grösser. Dabei verändert sich aber ihr absolutes Gewicht nicht, d. h. sie werden dadurch weder schwerer noch leichter an und für sich, wohl aber bezieht sich dieses Gewicht dann auf ein verschiedenes Volumen. Eine Gramme Wasser nimmt bei + 4° C. einen Raum von einem Kubikcentimeter ein, bei + 20° C. aber einen Raum von 1,00154 Kubikcentimeter. Ein Kubikcentimeter Wasser also von + 4° C. wiegt 1 Gramme, und 1,00154 C. C. Wasser von + 20° C. 1 Gramme; 1 C. C. Wasser von 20° C. muss sonach weniger wiegen wie 1 Gramme, und zwar in dem Verhältnisse von 1,00154 : 1,00000 = 1 : x = 0,99845. 1 C. C. Wasser von 20° C. wird sonach 0,99845 Grammes wiegen.

Nach obiger Definition sind die specifischen Gewichte die absoluten Gewichte gleicher Volumina verschiedener Körper. Da aber die Volu-

mina derselben bei verschiedener Temperatur verschieden sind, so sind auch die specifischen Gewichte derselben je nach der Temperatur verschieden. Je höher die Temperatur, desto grösser wird das Volumen eines Körpers von einem gewissen absoluten Gewichte sein, und umgekehrt. Je grösser aber das Volumen eines Körpers bei gleichbleibendem absoluten Gewichte desselben, desto geringer ist seine Dichtigkeit oder sein specifisches Gewicht.

Das specifische Gewicht des Wassers bei + 4° C. ist = 1. Wird das Wasser bis auf + 20° C. erwärmt, so dehnt es sich um einen gewissen Volumenbetrag aus, und es ist dann sein specifisches Gewicht nur noch 0,99845. Ein Kubikcentimeter Wasser bei + 4° C. wiegt genau 1 Gramme; ein Kubikcentimeter Wasser aber bei + 20° C. wiegt nur 0,99845 Gramme.

Das specifische Gewicht der Körper verhält sich ihrer durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Volumenvermehrung umgekehrt proportional. Je höher die Temperatur des Körpers, desto geringer ist sein specifisches Gewicht, und je niedriger die Temperatur, desto höher sein specifisches Gewicht. Man kann daher aus der Volumenvermehrung das dieser Temperatur entsprechende specifische Gewicht, und umgekehrt aber auch aus der Verminderung des specifischen Gewichts den Betrag der Ausdehnung, die Volumenvermehrung der Körper, berechnen.

Das specifische Gewicht der Körper verhält sich ihrer durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Volumenvermehrung umgekehrt proportional.

Nach dem Vorhergehenden bedarf es keiner weiteren Erläuterung, dass bei specifischen Gewichtsbestimmungen stets auf die Temperatur Rücksicht zu nehmen ist. Da ferner das Volumen der Gase ausser der Temperatur auch von dem Drucke abhängig ist, unter dem sie sich befinden, wie weiter oben des Näheren auseinandergesetzt wurde, so ist bei specifischen Gewichtsbestimmungen von Gasen stets auch der auf ihnen lastende Druck, namentlich der Luftdruck, zu berücksichtigen.

Das specifische Gewicht der Gase ist auch abhängig von dem Drucke, unter welchem sie sich befinden.

Eine genaue Beschreibung der Methoden, deren wir uns zur Bestimmung des specifischen Gewichts der Körper bedienen, gehört in das Gebiet der Physik und der praktischen Chemie, in welcher specifische Gewichtsbestimmungen eine wichtige Rolle spielen. Wir wollen daher hier nur die allgemeinen Grundzüge dieser Methoden näher ins Auge fassen.

Um das specifische Gewicht flüssiger Körper zu ermitteln, wendet man vorzugsweise zwei Methoden an.

Die eine besteht darin, dass man ein Glasgefäss genau wägt, hierauf mit Wasser füllt, aussen sorgfältig abtrocknet, und hierauf wieder wägt. Zieht man von dem Gewichte des mit Wasser gefüllten Gefässes das des Gefässes ab, so hat man das Gewicht des Wassers. Hierauf füllt man das Gefäss mit der Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht zu bestimmen ist, und wiegt abermals. Zieht man von dem gefundenen Gewichte das des Fläschchens für sich ab, so hat man das Gewicht eines Volumens der Flüssigkeit, welches dem des Wassers gleich ist. Man hat die absoluten Gewichte gleicher Volumina des Wassers und der fraglichen Flüssigkeit. Theilt man daher mit dem gefundenen Gewichte des Wassers in das der

Ermittelung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten.

Flüssigkeit, so erhält man als Quotienten das specifische Gewicht der letzteren, d. h. die Verhältnisszahl, welche anzeigt, wie vielmal dieselbe schwerer oder leichter ist als Wasser, letzteres natürlich gleich 1 gesetzt. Ein Beispiel wird dies erläutern.

Gesetzt, wir wollten das specifische Gewicht des Vitriolöles ermitteln.

Das leere Glasgefäss wiegt . . .	56,916 Grm.
Das Glasgefäss mit Wasser . . .	84,066 „

Sonach wiegt das Wasser 84,066 — 56,916 = 27,150 Grm.

Das Glasgefäss mit Vitriolöl wiegt.	107,142 „
Das Glasgefäss allein	56,916 „

Sonach wiegt das Vitriolöl . . . . . 50,226 Grm.

Die Zahlen 27,150 und 50,226 stellen sonach die respectiven Gewichte gleicher Volumina Wasser und Vitriolöl dar. Setzen wir nun Wasser gleich 1, so haben wir die Proportion:

$$27{,}150 : 50{,}226 = 1 : x,$$

oder, was dasselbe ist, wir theilen 50,226 durch 27,150:

$$\frac{50{,}226}{27{,}150} = 1{,}85 \text{ specif. Gewicht des Vitriolöls.}$$

Die Glasgefässe, die man zu dergleichen Bestimmungen anwendet, sind Fläschchen mit eingeriebenem Glasstöpsel, der zweckmässig aus einem Theile einer Thermometerröhre besteht und in der Mitte durchbohrt ist.

Aräometrie. Eine andere Methode der Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten ist die aräometrische. Sie beruht auf der Anwendung von Instrumenten, welche man Aräometer oder Senkwagen heisst. Die Aräometer sind aus sehr dünnem Glase gefertigte, inwendig hohle Instrumente, an welchen drei Theile unterschieden werden können: der unterste, kugelförmig ausgeblasene Theil, welcher auch die Kugel heisst, und mit Bleischrot oder mit Quecksilber gefüllt ist, ferner ein gewöhnlich cylindrisch- zuweilen aber auch birnförmig erweiterter Theil, auf die Kugel folgend, und gewöhnlich der Körper genannt, und endlich der Hals des Instrumentes, eine engere, oben verschlossene Glasröhre, in welcher eine Scale angebracht ist. Mittelst dieser Instrumente bestimmt man das specifische Gewicht von Flüssigkeiten, indem man ermittelt, wie tief das Aräometer in die Flüssigkeit einsinkt. Je tiefer es einsinkt, desto geringer ist das specifische Gewicht der Flüssigkeit, und je weniger es einsinkt, desto höher ist es.

Das Princip, worauf sich die Anwendung dieser Instrumente gründet, ist folgendes:

Ein Körper sinkt in einer Flüssigkeit nur dann unter, wenn er schwerer ist, wie ein ihm gleiches Volumen der Flüssigkeit. Eine Bleikugel z. B. sinkt in Wasser unter, weil ein ihr gleiches Volumen Wasser weniger wiegt, als sie. Ein Körper sinkt so-

Digitized by Google

nach in einer Flüssigkeit unter, wenn sein specifisches Gewicht grösser ist, wie das der Flüssigkeit.

Wenn aber ein dem Volumen des Körpers gleiches Volumen der Flüssigkeit mehr wiegt, als der Körper selbst wiegt, so sinkt letzterer nicht unter, sondern er schwimmt auf der Flüssigkeit. Jeder schwimmende Körper aber sinkt zum Theil in die Flüssigkeit ein, zum Theil ragt er aus derselben hervor. Jedes Schiff hat seinen Tiefgang, d. h. es befindet sich zum Theil unterhalb der Wasserfläche, jedes Stück Holz, welches auf dem Wasser schwimmt, ist zum Theil in selbem eingesunken. Ein auf einer Flüssigkeit schwimmender Körper aber sinkt nicht immer gleich tief ein, wie schon der verschiedene Tiefgang der Schiffe lehrt, sondern es hängt dies von seinem und von dem specifischen Gewichte der Flüssigkeit ab, auf welcher er schwimmt. Die Physik lehrt, dass ein in einer Flüssigkeit schwimmender Körper stets so tief in letztere einsinkt, dass das von ihm verdrängte Volumen der Flüssigkeit so viel wiegt, als er selbst wiegt, oder mit anderen Worten, ein schwimmender Körper sinkt so tief ein, dass ein dem eingesunkenen Volumen des Körpers gleich grosses Volumen der Flüssigkeit genau so viel wiegt, als der ganze Körper. Je höher also das specifische Gewicht der Flüssigkeit, desto geringer wird das Volumen derselben sein, welches so viel wiegt, als der Körper selbst wiegt, ein desto geringeres Volumen des Körpers wird dem Volumen der Flüssigkeit entsprechen, welches so viel wiegt, als der ganze Körper, und je niedriger das specifische Gewicht der Flüssigkeit, desto grösser ist das Volumen derselben, welches so viel wiegt, wie der Körper selbst, und desto mehr derselben wird durch den einsinkenden Körper verdrängt werden müssen, um den Punkt zu erreichen, wo ein dem eingesunkenen Volumen des Körpers gleich grosses Volumen der Flüssigkeit so viel wiegt, als der ganze schwimmende Körper. Ein auf einer Flüssigkeit schwimmender Körper sinkt also um so tiefer ein, je geringer das specifische Gewicht der Flüssigkeit und umgekehrt:

Die eingesunkenen Volumina der Körper verhalten sich den specifischen Gewichten der Flüssigkeiten umgekehrt proportional.

Ist daher ein auf einer Flüssigkeit schwimmender Körper so construirt, dass man den Punkt, bis zu welchem er in verschiedenen Flüssigkeiten einsinkt, genau beobachten kann, und sind die Punkte, bis zu welchen er in Flüssigkeiten von bestimmten specifischen Gewichten einsinkt, ein- für allemal bestimmt, so genügt es, ein solches Instrument mit einer Scale zu versehen, auf welcher diese Punkte aufgetragen sind, um mittelst desselben das specifische Gewicht einer Flüssigkeit, in welche man dasselbe einsenkt, zu bestimmen. Solche Instrumente nun sind die Aräometer. Sie sind entweder mit sogenannten empirischen Scalen versehen, auf denen sich die verschiedenen specifischen Gewichte durch empirisch angenommene Grade angezeigt finden (Baumé, Beck), welche

bestimmten in Tabellen angezeigten specifischen Gewichten entsprechen, oder sie sind rationelle Scalen, solche, auf welchen sich gleich die specifischen Gewichte selbst aufgetragen finden.

Die ganze Lehre von den Aräometern und ihrer Anwendung fasst man unter der Bezeichnung Aräometrie zusammen.

Wegen der Schnelligkeit, mit der man die Resultate erhält, hat die aräometrische Methode in der chemischen, pharmaceutischen und technischen Praxis ausgedehnte Anwendung gefunden, sie liefert aber in der Regel keine so genauen Resultate, wie die vorher beschriebene Methode.

Ermittelung des specifischen Gewichtes fester Körper.

Zur Ermittelung des specifischen Gewichtes von festen Körpern können ebenfalls zwei Methoden in Anwendung gezogen werden.

Die eine Methode besteht im Wesentlichen darin, dass man den Körper, dessen specifisches Gewicht man bestimmen will, in geeigneter Form, zuerst für sich an der Luft wiegt, und dann in ein mit Wasser vollständig gefülltes Fläschchen bringt, dessen Gewicht vorher bestimmt wurde, und nun abermals wiegt. Das Gewicht des Körpers für sich gewogen, und das des Fläschchens mit dem Wasser zusammen addirt, beträgt mehr, wie das Gewicht des Fläschchens mit dem Wasser und dem zu bestimmenden Körper darin, denn indem man den Körper in das Wasser brachte, hat er natürlich ein dem seinigen gleiches Volumen Wasser aus dem Fläschchen, welches ja vorher schon gestrichen gefüllt war, verdrängt, und es enthält nun das Fläschchen ein Volumen Wasser weniger, welches dem des Körpers absolut gleich ist. Um so viel nun, als dieses verdrängte Volumen Wasser wiegt, ist das Gewicht des Fläschchens mit Wasser und dem darin befindlichen Körper geringer, wie das Gewicht des Fläschchens mit Wasser plus dem Gewichte des an der Luft gewogenen Körpers. Dieses minus des Gewichtes ist sonach das Gewicht eines Volumens Wasser, welches dem des Körpers absolut gleich ist. Indem wir sonach mit dem Gewichte dieses Wassers, oder mit dem gefundenen Gewichtsverluste in das Gewicht des an der Luft gewogenen Körpers dividiren, erhalten wir als Quotienten das specifische Gewicht desselben. Ein Beispiel zur Erläuterung:

Goldkörner, an der Luft gewogen, wiegen .	9,700 Grm.
Das Fläschchen mit Wasser gefüllt . . .	84,066 „
Summe .	93,766 Grm.
Das Fläschchen mit Wasser gefüllt und den Goldkörnern darin wiegt	93,266 „

93,766 — 93,266 = 0,500 Grm. Gewichtsverlust, entsprechend dem durch die Goldkörner verdrängten Wasser.

Es verhält sich sonach $0{,}500 : 9{,}700 = 1 : x = 19{,}4$ das specifische Gewicht des Goldes.

Diese Methode gründet sich sonach auf das Gesetz, dass ein in ein mit Wasser vollkommen gefülltes Gefäss gebrachter fester Körper ein dem seinigen gleiches Volumen Wasser verdrängt.

Sind die festen Körper, deren specifische Gewichte man auf diese Weise bestimmen will, in Wasser löslich, so wiegt man sie unter einer Flüssigkeit, in der sie nicht löslich sind oder verändert werden, und deren specifisches Gewicht man kennt.

Auf dem Principe, dass ein Körper, unter Wasser gewogen, so viel von seinem Gewichte verliert, als ein ihm gleiches Volumen Wasser wiegt, beruht die hydrostatische Wage, und die Anwendung derselben zur specifischen Gewichtsbestimmung fester Körper. Hydrostatische Wage.

Die hydrostatische Wage ist eine gewöhnliche feinziehende Wage, deren eine Wagschale sehr kurz aufgehängt und auf der untern Fläche mit einem Häckchen versehen ist. Bei der Anwendung dieser Wage hängt man den zu bestimmenden Körper an einem Pferdehaar befestigt an das Häckchen der kurzen Wagschale und wiegt in der Luft. Hierauf bringt man mittelst einer passenden Vorrichtung unter den aufgehängten Körper ein Gefäss mit Wasser derart, dass der Körper nun frei im Wasser hängt und wiegt abermals. Er wird nun weniger wiegen, und zwar um so viel, als ein ihm gleiches Volumen Wasser. Der Gewichtsverlust ist daher das Gewicht eines ihm gleichen Volumens Wasser. Man theilt mit diesem Gewichtsverluste in das Gewicht des an der Luft gewogenen Körpers. Der Quotient ist sein specifisches Gewicht.

Bei Körpern, die leichter sind wie Wasser und daher auf selbem schwimmen, muss man sie, nachdem sie an der Luft gewogen sind, mittelst eines angehängten Metalls unter Wasser bringen und das Gewicht des Metalls in Rechnung ziehen. Man bestimmt zuerst den Gewichtsverlust, welchen das Metall allein beim Wägen unter Wasser erleidet, und zieht diesen von dem Verluste, welchen Metall und Körper zusammen erleiden, ab.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts gasförmiger Körper ist eine Operation, welche bei ihrer Ausführung grosse Genauigkeit erfordert, und im Wesentlichen stets darin besteht, dass mit der genauesten Berücksichtigung der Temperatur und Druckverhältnisse und aller sonst nöthigen Correcturen ein passendes Gefäss, dessen Capacität, d. h. dessen Rauminhalt genau gekannt ist, zuerst luftleer, dann mit dem trocknen Gase gefüllt gewogen wird. Nach Abzug des Gewichtes des luftleeren Gefässes erhält man das des Gases, dessen Volumen, da die Capacität des Gefässes ermittelt ist, ebenfalls bekannt ist. Dividirt man nun in dieses Gewicht mit dem eines gleichen Volumens atmosphärischer Luft, so ist der Quotient das specifische Gewicht des Gases, das der atmosphärischen Luft = 1 gesetzt. Ermittelung des specifischen Gewichtes von Gasen.

Das specifische Gewicht ist eine der für die Charakteristik der Körper wichtigsten Eigenschaften.

Chemische Verwandtschaft oder Affinität.

Die Körper sind entweder zusammengesetzt oder einfach.

Die Körper sind einfach oder zusammengesetzt.

Wenn wir die Körper einem näheren Studium unterwerfen, so finden wir, dass die meisten derselben, indem wir sie gewissen Einwirkungen, z. B. der Wärme, des Lichtes, der Elektricität, der Einwirkung anderer Körper nach den Principien chemischer Forschung aussetzen, — in Folge dieser Einwirkungen in zwei oder mehrere andere Stoffe zerfallen, zerlegt werden; solche Körper nennen wir zusammengesetzte.

Die einfachen Körper heissen auch Grundstoffe, Elemente.

Andere Körper dagegen können, wir mögen sie mit allen für solche Fälle geeigneten Hülfsmitteln behandeln, nicht weiter zerlegt werden, sie zerfallen nicht in andere Stoffe. Sie sind unzerlegbar. Solche Körper nennen wir einfache oder auch wohl Elemente, Grundstoffe, Radicale.

So können wir z. B. den Zinnober, jene bekannte schöne rothe Farbe, indem wir ihn gewissen Behandlungen unterwerfen, in zwei andere Körper zerlegen, wir erhalten nämlich daraus Schwefel und Quecksilber. Der Zinnober ist also ein zusammengesetzter Körper. Schwefel und Quecksilber aber können wir nicht weiter zerlegen, diese Stoffe sind daher einfache oder Grundstoffe. Unser Kochsalz, dessen wir uns zum Würzen unserer Speisen bedienen, ist ebenfalls ein zusammengesetzter Körper, denn wir können es in zwei andere Substanzen, in Chlor und Natrium, zerlegen, Chlor und Natrium aber konnten bisher nicht weiter zerlegt werden; man nennt sie daher einfach. Ebenso sind z. B. Kreide und Salpeter zusammengesetzte Körper. Erstere lässt sich in Kohlensäure und Kalk, letzterer in Kali und Salpetersäure zerlegen. Die Kohlensäure aber ist selbst wieder zusammengesetzt, denn man kann sie in Kohlenstoff und Sauerstoff zerlegen, ebenso zerfällt der Kalk bei geeigneter Behandlung in Calcium und Sauerstoff, die Salpetersäure in Stickstoff und Sauerstoff; das Kali in Kalium und Sauerstoff; Kohlenstoff, Sauerstoff, Kalium, Calcium und Stickstoff aber nennen wir einfache Körper, weil es uns bisher noch nicht gelungen ist, sie weiter zu zerlegen.

Der Begriff der Einfachheit ist nur ein relativer.

Aus allen angeführten Beispielen geht hervor, dass wir diejenigen Stoffe, die wir mit den uns gegenwärtig zu Gebote stehenden Hülfsmitteln nicht weiter zerlegen können, einfache nennen. Es ist daher die Einfachheit der Körper nur ein relativer Begriff, da wir nicht behaupten können, dass bei dem Fortschreiten der Wissenschaft wir nicht vielleicht Mittel kennen lernen werden, durch welche wir viele der nun für einfach gehaltenen Körper noch weiter zerlegen werden. So hielt man z. B. das Kali, einen zusammengesetzten Körper, dessen in obigen Beispielen Erwähnung geschah, bis 1807 für einen einfachen Körper, oder man konnte wenigstens seine Zusammengesetztheit nicht beweisen, da wir bis dahin kein Mittel kannten, ihn weiter zu zerlegen. Im gedachten Jahre aber gelang es H. Davy in starken elektrischen Strömen das Mittel aufzufinden, durch welches er nicht nur das Kali, sondern auch andere ihm ähnliche Körper als zusammengesetzt erkannte, und in bis dahin unbekannte Metalle und Sauerstoff zerlegte.

Die Zahl der gegenwärtig für einfach gehaltenen Körper oder Grund-

stoffe beträgt 61, eine geringe Zahl, wenn man die vielen Tausende und abermals Tausende derjenigen Körper damit vergleicht, welche wir als zusammengesetzte erkannt haben.

Die Zahl der Elemente oder Grundstoffe ist eine verhältnissmässig geringe.

Die zusammengesetzten Körper lassen sich, wie bereits weiter oben auseinandergesetzt wurde, in einfache zerlegen, und die Zerlegung zusammengesetzter Körper ist der gewöhnliche Weg, um die einfachen Körper zu erhalten, denn verhältnissmässig nur wenige von den wenigen einfachen Körpern finden sich als solche in der Natur.

Die einfachen Körper sind Bestandtheile der zusammengesetzten.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass die zusammengesetzten Körper sich nicht allein in die einfachen Körper zerlegen lassen, sondern dass sie auch aus den einfachen Körpern, in die sie sich zerlegen lassen, entstehen. Die zusammengesetzten Körper bestehen also aus einfachen, oder die einfachen Körper sind Bestandtheile der zusammengesetzten.

Affinität oder chemische Verwandtschaft.

Die zusammengesetzten Körper entstehen bei der gegenseitigen Einwirkung der einfachen, in Folge einer den letzteren immanenten Eigenschaft der Anziehung, welche wir Affinität oder Verwandtschaft nennen. Diese Anziehung ist thätig zwischen ungleichartigen Körpern, und unterscheidet sich dadurch von jener Anziehung, die man Cohäsion nennt, und die man sich zwischen den Molekülen gleichartiger Körper thätig denkt, und von der der Aggregatzustand derselben abhängig ist. Die Affinität ist also eine Eigenschaft der verschiedenen Körper, in Folge deren sie sich gegenseitig anziehen und zu zusammengesetzten Körpern vereinigen, während die Cohäsion die Anziehung ist, in Folge deren die Theilchen eines und desselben Körpers mit einer gewissen Kraft zusammengehalten werden. Beispiele werden diese Sätze erläutern.

Unterschied derselben von der Cohäsion.

Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass unser Küchensalz ein zusammengesetzter Körper sei, und in zwei einfache: Chlor und Natrium, zerlegt werden könne. Das Küchensalz ist ein weisser krystallisirter, salzig schmeckender, in Wasser löslicher Körper. Chlor aber ist ein grüngelbes, sehr giftiges unathembares Gas, und Natrium ein weiches, weisses, silberglänzendes Metall. Die Körper also, in welche sich das Kochsalz zerlegen lässt, besitzen nicht die geringste Aehnlichkeit mit selbem. Dem Chlor aber und dem Natrium, zwei einfachen Körpern, ist die Eigenschaft immanent, bei ihrer gegenseitigen Berührung sich anzuziehen, sich mit einander zu vereinigen, und das Product dieser Vereinigung ist Kochsalz. In der That, wenn wir Chlor und Natrium in gegenseitige Berührung bringen, so findet eine plötzliche Feuererscheinung statt, und nach Beendigung derselben ist nun kein Chlor und kein Natrium mehr vorhanden, sondern Kochsalz mit allen Eigenschaften dieses Körpers. Ebenso kann der Zinnober, der in Quecksilber und Schwefel zerlegt werden kann, durch gegenseitige Einwirkung dieser beiden letzteren Stoffe in Folge ihrer Affinität oder gegenseitigen Anziehung erhalten werden, und wenn wir Kreide, einen zusammengesetzten Körper, der, wie bereits weiter oben erwähnt wurde, aus Kohlensäure und Kalk besteht, erhalten wollen, so haben wir nichts weiter nöthig, als Kohlensäure und Kalk in

gegenseitige Berührung zu bringen. Kohlensäure und Kalk aber sind selbst zusammengesetzte Körper, und es ergiebt sich daher aus diesem Beispiele, dass diejenige Eigenschaft der Materie, welche wir Affinität nennen, nicht nur den einfachen, sondern auch zusammengesetzten Körpern zukommt.

Kochsalz, Zinnober, Kreide sind feste Körper. Dieser Aggregatzustand derselben ist aber abhängig von der Cohäsion, d. h. von der Kraft der Anziehung oder des Aneinanderhaftens, welche zwischen den Kochsalz-, Zinnober- und Kreidetheilchen thätig ist. Die Affinität aber ist die Anziehung, in Folge deren das Chlor mit dem Natrium im Kochsalz, der Schwefel mit dem Quecksilber im Zinnober, und die Kohlensäure mit dem Kalk in der Kreide vereinigt ist.

Die Wirkungen der Affinität oder der sogenannten chemischen Verwandtschaft sind sehr merkwürdig und mannigfach, und sollen alsbald weiter erörtert werden. In Folge der Affinität vereinigen sich, wie bereits mehrfach erwähnt, einfache Körper zu zusammengesetzten, und zusammengesetzte zu zusammengesetzteren. Diese Vereinigung aber ist stets eine derartige, dass durch dieselbe alle Eigenschaften der sich vereinigenden Körper verschwinden und ein vollkommen neuer Körper mit ganz neuen Eigenschaften entsteht. Von den Eigenschaften des Chlors und des Natriums findet sich im Kochsalze keine einzige wieder, die Eigenschaften des Kochsalzes sind wesentlich andere, wie die seiner Bestandtheile. Wenn man daher sagt, Chlor und Natrium seien die Bestandtheile des Kochsalzes, so meint man damit nicht, sie seien als solche mit ihren Eigenschaften im Kochsalz enthalten, sondern man meint damit, Kochsalz lasse sich in Natrium und Chlor zerlegen, und könne durch die Einwirkung von Chlor auf Natrium erhalten werden. Denn es ist ja eben eine Eigenthümlichkeit der Wirkung der Affinität, dass sie die Bildung neuer Körper hervorruft.

Wenn bei der Berührung zweier oder mehrerer Körper durch ihre Affinität ein dritter neuer entsteht, so nennt man dies chemische Vereinigung, und das Product dieser Vereinigung, der entstandene neue Körper, heisst eine chemische Verbindung.

Chemische Verbindung.

Eine chemische Vereinigung durch Affinität kann stattfinden:

1. Zwischen zwei einfachen Körpern. Ein Körper A und ein Körper B vereinigen sich zu einem Körper AB.
2. Zwischen zwei zusammengesetzten Körpern. Ein Körper AB und ein Körper CD vereinigen sich mit einander zu einem zusammengesetzteren Körper $ABCD$.
3. Zusammengesetztere Körper endlich können sich mit zusammengesetzteren zu noch zusammengesetzteren vereinigen. Ein Körper ABC kann sich mit einem anderen DEF vereinigen.

Chemische Verbindungen erster Ordnung.

Wenn sich zwei einfache Körper mit einander vereinigen, so heisst man die daraus entstehende chemische Verbindung eine Verbindung erster Ordnung. Eine solche Verbindung ist z. B. der Zinnober, dessen

Digitized by Google

Bestandtheile Schwefel und Quecksilber sind. Wenn sich zwei Verbindungen erster Ordnung mit einander vereinigen, so ist das Product dieser Vereinigung eine Verbindung zweiter Ordnung. Eine solche Verbindung ist z. B. das schwefelsaure Kali, welches aus Schwefelsäure und Kali, zwei Verbindungen erster Ordnung, und die schwefelsaure Thonerde, welche aus Schwefelsäure und Thonerde besteht. Eine solche Verbindung zweiter Ordnung ist auch die Kreide, welche aus Kohlensäure und Kalk besteht. Wenn sich zwei Verbindungen zweiter Ordnung mit einander vereinigen, so ist das Product eine Verbindung dritter Ordnung. Eine solche Verbindung ist der Alaun, welcher aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Thonerde besteht.

Chemische Verbindungen zweiter Ordnung.

Verbindungen dritter Ordnung.

Die Affinität, oder die chemische Anziehung der verschiedenen Körper zu einander ist nichts weniger wie gleich gross, d. h. nicht alle Körper haben eine gleich grosse Neigung, sich mit einander zu vereinigen, sondern diese Neigung ist nicht allein bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden, sondern auch bei denselben Körpern sehr verschieden unter verschiedenen Umständen.

Die Affinitätsgrösse ist verschieden.

Die Verschiedenheit der Affinitätsgrösse bei den verschiedenen Körpern giebt sich durch eine grosse Menge der unzweideutigsten Thatsachen zu erkennen, namentlich aber durch jene Erscheinungen, welche wir unter der Bezeichnung Wahlverwandtschaft zusammenzufassen pflegen.

Wahlverwandtschaft.

Die durch die Affinität hervorgerufenen Veränderungen der Körper bestehen nämlich nicht allein in Vereinigungen ungleichartiger Materien zu gleichartigen Ganzen, sondern auch in der Abscheidung ungleichartiger Materien aus gleichartigen Ganzen. Wenn zwei Körper durch ihre gegenseitige Affinität sich mit einander zu einem dritten neuen vereinigt haben, und es kommt mit diesem neuen Körper ein anderer in Berührung, der zu einem der Stoffe, aus welchen der neue Körper besteht, eine stärkere Affinität besitzt, als diejenige ist, mittelst deren dieser Stoff an den zweiten in der Verbindung gebunden ist, so vereinigt sich der neu hinzutretende Stoff mit demjenigen Bestandtheil der Verbindung, zu dem er eine grössere Affinität besitzt zu einer neuen Verbindung, und der andere Bestandtheil der früheren Verbindung wird in Freiheit gesetzt oder ausgeschieden.

Einfache Wahlverwandtschaft

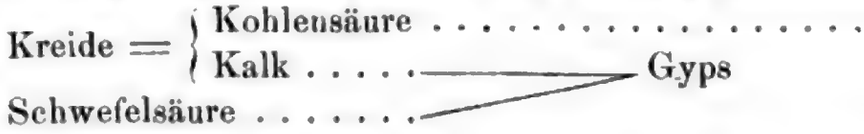
Setzen wir den Fall, eine Verbindung bestände aus zwei Bestandtheilen, welche wir A und B nennen wollen. Bringen wir mit dieser Verbindung AB einen Körper C in Berührung, der zu A eine grössere Affinität besitzt, als diejenige ist, mittelst deren A sich mit B vereinigt hat, so vereinigt sich A mit C zu einem neuen Körper AC, und B wird ausgeschieden. Folgendes Schema versinnlicht diesen Vorgang:

$$AB = \begin{cases} A & AC \\ B & B \\ C & \end{cases}$$

Wir haben also nach der Einwirkung die Körper AC und B, während wir vor derselben die Körper AB und C hatten.

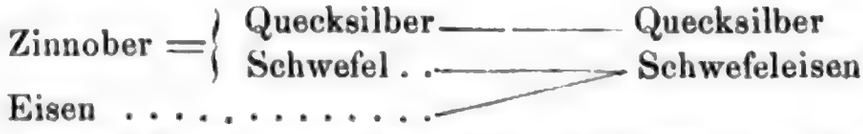
Die Kreide ist ein Körper, der aus Kohlensäure und Kalk besteht.

Die Schwefelsäure aber ist ein Körper, der zum Kalk eine grössere Affinität besitzt, wie die Kohlensäure. Wenn wir daher Kreide mit Schwefelsäure zusammenbringen, so vereinigt sich der Kalk mit der Schwefelsäure zu einem Körper, den wir Gyps nennen, und die Kohlensäure wird ausgetrieben. Folgendes Schema macht den Vorgang anschaulich:



Kreide und Schwefelsäure also zusammengebracht, geben Gyps und Kohlensäure.

Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass die Bestandtheile derjenigen chemischen Verbindung, die wir Zinnober nennen, Schwefel und Quecksilber seien. Wenn wir mit Zinnober Eisen unter geeigneten Bedingungen in Berührung bringen, so wird der Zinnober zersetzt, d. h. der Schwefel desselben vereinigt sich mit dem Eisen, da er zu diesem eine stärkere Verwandtschaft besitzt, wie Quecksilber, und letzteres wird daher in Freiheit gesetzt.

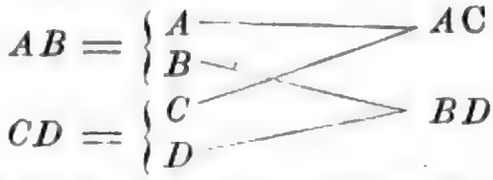


Zinnober und Eisen geben sonach einen Körper, der Schwefeleisen heisst, und Quecksilber.

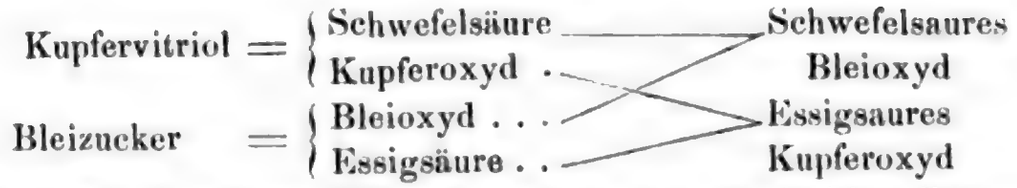
Die Affinitätswirkung, in Folge deren ein auf eine chemische Verbindung einwirkender Körper dieselbe in der Art zersetzt, dass er sich mit einem Bestandtheile derselben selbst verbindet, während der andere Bestandtheil dadurch in Freiheit gesetzt wird, nennt man auch wohl einfache Wahlverwandtschaft.

Doppelte Wahlverwandtschaft.

Wenn ein aus zwei Bestandtheilen bestehender Körper AB mit einem anderen CD in Berührung kommt, und der Bestandtheil A des einen Körpers besitzt eine grössere Affinität zu dem Bestandtheil C des anderen Körpers, wie diejenige ist, mittelst deren er an B gebunden ist, so vereinigt er sich mit C zu einer neuen Verbindung AC, und B und D werden in Freiheit gesetzt. So wie letztere aber frei werden, verbinden sie sich ebenfalls mit einander zu einer neuen Verbindung BD. Diesen Vorgang macht nachstehendes Schema anschaulich:



Der Kupfervitriol ist eine chemische Verbindung von zwei Körpern, von denen der eine Schwefelsäure und der andere Kupferoxyd heisst; der Bleizucker dagegen eine Verbindung von Essigsäure und Bleioxyd. Bringt man Kupfervitriol und Bleizucker zusammen, so erfolgt eine wechselseitige Zersetzung, indem die Schwefelsäure an das Bleioxyd und die Essigsäure an das Kupferoxyd tritt.



Es findet in solchen Fällen sonach eine wechselseitige Zersetzung statt, in Folge deren aus zwei Verbindungen durch Austausch der Bestandtheile zwei neue entstehen, ein Vorgang, der sich bildlich durch ähnliche Vorgänge im Leben versinnlichen lässt, wo alte Bande sich lösen und neue geknüpft werden.

Letztere Modalität der Affinitätswirkung hat man doppelte Wahlverwandtschaft genannt, weil bei derselben die Körper diejenigen gewissermassen auszuwählen scheinen, zu welchen sie die grösste Verwandtschaft besitzen.

Aus Vorstehendem ergiebt sich, dass die Affinität der verschiedenen Körper zu einander eine verschieden grosse ist und, dass in Folge dessen bei der gegenseitigen Einwirkung der Körper nicht allein Vereinigungen, sondern auch Zersetzungen stattfinden. Unter Zersetzung im chemischen Sinne versteht man stets Zusammensetzungsveränderungen der Körper.

Zersetzungen chemischer Verbindungen.

Wir schliessen auf den Cohäsionsgrad eines Körpers aus der Kraft, die nöthig ist, die Cohäsion desselben zu überwinden. In ähnlicher Weise schliessen wir auf die Stärke der Affinität, die Affinitätsgrösse, aus der grösseren oder geringeren Leichtigkeit, mit der eine chemische Verbindung zersetzt wird. Wenn wir z. B. eine Verbindung, die wir Bleioxyd nennen und die aus Blei und Sauerstoff besteht, sehr stark erhitzen, so verändert sie ihre Zusammensetzung nicht; wenn wir dagegen Silberoxyd, eine chemische Verbindung, deren Bestandtheile Silber und Sauerstoff sind, stark erhitzen, so zerfällt die Verbindung in ihre Bestandtheile, in Silber und Sauerstoff. Wir sagen daher, die Affinität des Bleies zum Sauerstoff sei grösser, wie die des Silbers zum Sauerstoff, da die des letzteren durch Wärme überwunden wird, die des ersteren aber nicht.

Die Affinitätsgrösse ist aber bei denselben Körpern keineswegs immer gleich, sondern unter verschiedenen Verhältnissen kann dieselbe bei einem und demselben Körper eine sehr wechselnde sein. Wenn man daher die Verwandtschaftsgrössen verschiedener Körper mit einander vergleichen will, so darf das stets nur unter gleichen Verhältnissen geschehen.

Es sind sehr zahlreiche Momente, welche jene Eigenschaft der Körper, welche wir Affinität nennen, und ihre Stärke beeinflussen. Zu den wichtigeren dieser Momente gehören folgende:

Momente, welche auf die Affinität Einfluss ausüben.

1. Der Aggregatzustand und die Innigkeit der Berührung der auf einander einwirkenden Körper. Die Affinität äussert ihre Wirkungen stets nur dann, wenn die Körper in unmittelbare Berührung kommen. Je vollständiger und inniger diese Berührung, desto eher kommen die Affinitäten der sich berührenden Körper zur Thätigkeit. Alles was daher eine innige Berührung der Körper herbeiführt, steigert die Affinität.

Der Aggregatzustand.

Der flüssige Aggregatzustand der Körper ist daher einer der mächtigsten Hebel der Affinitätswirkungen (*corpora non agunt nisi fluida*), bei festen Körpern steigert ihre Affinität die möglichst feine Vertheilung durch Pulverisiren und innige Mischung, bei gasförmigen Körpern ihre Diffusion, d. h. ihre innige Vermischung und gleichmässige Vertheilung.

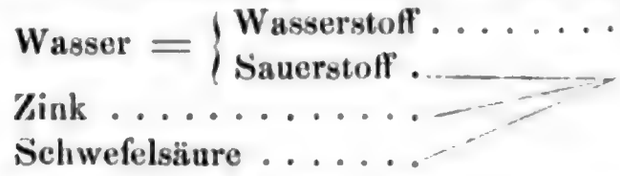
Die Flüchtigkeit.

2. Wenn von zwei Bestandtheilen einer chemischen Verbindung der eine im freien Zustande flüchtig ist, so wird durch jene Momente, welche die Verflüchtigung überhaupt begünstigen, die Affinität des flüchtigen Körpers zum anderen, an welchen er in der Verbindung gebunden ist, leichter überwunden. So ist die Verwandtschaft der Kohlensäure zum Kalk eine ziemlich grosse, wenn wir aber die Verbindung beider, die Kreide, stark erhitzen, so wird die Affinität der Kohlensäure zum Kalk überwunden und die Kohlensäure wird aus der Verbindung ausgetrieben. Unter gewöhnlichen Umständen ist die Affinität der Schwefelsäure zum Kaliumoxyd eine viel grössere, wie die der Borsäure zum Kaliumoxyd. Wenn wir daher zu einer Auflösung der chemischen Verbindung der Schwefelsäure mit dem Kaliumoxyd, des schwefelsauren Kaliumoxydes, Borsäure bringen, so wird das schwefelsaure Kaliumoxyd nicht zersetzt. Wenn wir aber Borsäure auf schwefelsaures Kaliumoxyd in starker Hitze einwirken lassen, so wird die Schwefelsäure, obgleich sie unter gewöhnlichen Bedingungen eine viel stärkere Affinität besitzt wie die Borsäure, doch wegen ihrer Flüchtigkeit in hoher Temperatur vor der Borsäure, die feuerbeständig ist, ausgetrieben.

Disponirende Körper und disponirende Verwandtschaft.

3. Ein wichtiges Moment für die Erregung der Affinität ist in gewissen Fällen der Einfluss disponirender Körper. Zuweilen ist es der Fall, dass die Affinität eines Körpers C nicht stark genug ist, um einen Körper AB, zu zersetzen. Wenn aber zu C und AB ein dritter Körper D kommt, der eine grosse Affinität zu derjenigen Verbindung, wir wollen sagen AC besitzt, die sich bilden würde, wenn C für sich vermögend wäre, sich mit A zur selben zu vereinigen, so steigert D die Affinität von C zu A derart, dass C mit A sich wirklich zu AC vereinigt, worauf sich dann D mit AC verbindet. B wird in Freiheit gesetzt. Das Wasser ist eine chemische Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff. Wenn wir zu Wasser metallisches Zink bringen, so erfolgt durchaus keine Veränderung. Das Zink besitzt zwar Affinität zu Sauerstoff, allein diese Affinität ist nicht gross genug, um diejenige des Wasserstoffs zum Sauerstoff zu überwinden. Bringen wir aber nun zu dem Gemenge von Wasser und Zink Schwefelsäure, so findet sogleich eine Zersetzung statt, und der Wasserstoff des Wassers wird in Freiheit gesetzt. Die Schwefelsäure, die eine grosse Affinität zu Zinkoxyd besitzt, der Verbindung von Zink und Sauerstoff, die sich bilden würde, wenn die Affinität des Zinks zum Sauerstoff grösser wäre, wie diejenige des Wasserstoffs zum Sauerstoff, steigert die Affinität des Zinks zum Sauerstoff derart, dass die des Wasserstoffs zum Sauerstoff wirklich überwunden wird, letzterer sich mit Zink zu Zinkoxyd vereinigt und der Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Die

Schwefelsäure aber verbindet sich nun mit dem Zinkoxyd zu einem Körper, der schwefelsaures Zinkoxyd oder Zinkvitriol heisst. Der Vorgang lässt sich durch nachstehendes Schema veranschaulichen:



Die Schwefelsäure also disponirt gewissermassen das Zink zur Zersetzung des Wassers, um sich selbst mit einem der Producte der Zersetzung vereinigen zu können.

Man nennt aus diesem Grunde derartige Affinitätsäusserungen prädisponirende Verwandtschaft.

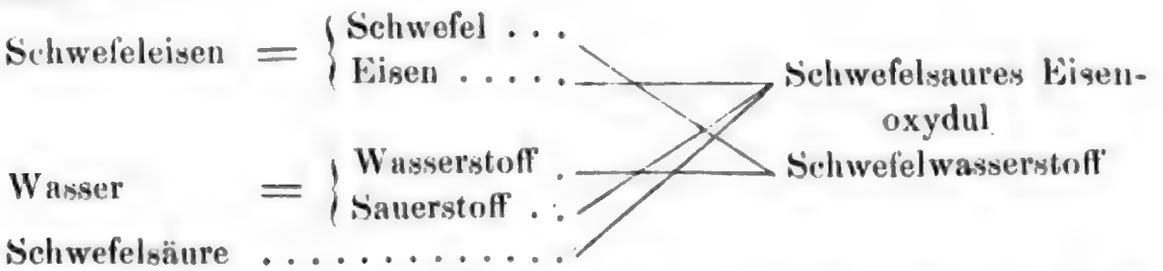
4. Die Affinität gasförmiger Körper oder zweier Körper, von denen einer gasförmig ist, wird in bestimmten Fällen durch die Gegenwart eines dritten festen Körpers in einer höchst merkwürdigen Weise erregt und dadurch die chemische Vereinigung derselben veranlasst, ohne dass der dritte feste Körper dabei in irgend einer Weise verändert wird, ohne dass er also durch seine eigene Affinität wirkt. Solche Wirkungen, in Folge deren ein Körper die chemische Vereinigung zweier anderer Körper veranlasst, ohne dass er dabei selbst eine Veränderung erleidet, nennen wir Contactwirkungen. Derartige Contactwirkungen werden erfahrungsgemäss besonders gern von festen Körpern in sehr feiner Vertheilung, von fein zertheiltem Platin, Kohle, zerstossenem Glase u. dgl. m., hervorgerufen. Wasserstoff und Sauerstoff sind im freien unverbundenen Zustande beide gasförmige Körper. Mengen wir diese beiden Gase mit einander, so erfolgt keine chemische Vereinigung derselben. Die Affinität der beiden Körper ist sonach unter gewöhnlichen Bedingungen nicht gross genug, um ihre chemische Vereinigung zu bewirken. Bringt man aber in das Gemenge der beiden Gase ein sehr dünnes Platinblech oder einen sehr dünnen Platindraht mit reiner Oberfläche, oder noch besser Platin in jenem porösen fein vertheilten Zustande, in welchem wir es Platinschwamm nennen, so erfolgt die Vereinigung der beiden Gase zu Wasser augenblicklich unter Explosion. Eine ähnliche Wirkung wird auch durch feines Glaspulver hervorgebracht. Contactwirkungen.

5. Sehr bemerkenswerth ist der Einfluss der Unlöslichkeit auf die Stärke der Affinität. Dieser Einfluss äussert sich dadurch, dass, wenn zwei in Lösung befindliche zusammengesetzte Körper in gegenseitige Berührung gebracht, d. h. mit einander vermischt werden und eines von den Producten, welches sich möglicherweise durch Wahlverwandtschaft bilden könnte, unlöslich ist, dieses Product stets gebildet wird, abgesehen von den sonstigen Affinitätsverhältnissen. Unter gewöhnlichen Bedingungen z. B. ist die Affinität des Kalis zur Essigsäure grösser, wie die des Kalis zur Kohlensäure; wenn wir daher eine Auflösung des kohlensauren Kalis mit Essigsäure vermischen, so wird die Kohlensäure frei und die Essigsäure verbindet sich mit dem Kali. Leitet man aber Koh- Unlöslichkeit.

lensäure in in Weingeist aufgelöstes essigsaures Kali, so findet gerade das Umgekehrte statt, es verbindet sich nämlich die Kohlensäure mit dem Kali, welches als in Weingeist unlöslich zu Boden fällt, und die Essigsäure wird in Freiheit gesetzt. Offenbar, weil wegen der Unlöslichkeit des kohlensauren Kalis in Alkohol unter diesen Umständen die Affinität der Kohlensäure zum Kali jene der Essigsäure zum Kali überwiegt. Es kann als allgemeines Gesetz gelten, dass man zwei auflösliche zusammengesetzte Körper in Lösung nicht ohne Zerlegung mischen kann, wenn eines von den Producten, welche sich bilden können, ein unlöslicher Körper ist.

Status nascens

6. Wenn zwei Körper in dem Momente, in welchem sie in Folge von stattfindenden Zerlegungen aus ihren Verbindungen frei werden, *in statu nascenti*, wie die Chemiker sagen, mit einander in Berührung kommen, so ist ihre gegenseitige Affinität in diesem Zustande gewöhnlich so sehr gesteigert, dass sie sich unmittelbar miteinander vereinigen, während sie, unter anderen Bedingungen zusammengebracht, eine geringe oder gar keine Wirkung auf einander ausüben. Wenn wir z. B. Schwefeleisen, Wasser und Schwefelsäure zusammenbringen, so vereinigt sich das Eisen mit dem Sauerstoff des Wassers zu Eisenoxydul, und dieses verbindet sich sogleich mit der Schwefelsäure zu Eisenvitriol, dadurch wird aus dem Wasser der Wasserstoff, aus dem Schwefeleisen der Schwefel frei; im Momente ihres Freiwerdens aber verbinden sich diese beiden Stoffe zu einer chemischen Verbindung, dem Schwefelwasserstoff, während sie unter anderen Bedingungen direkt mit einander in Berührung gebracht, auf einander nicht einwirken. Folgendes Schema macht den Process anschaulich:



Aehnlich verhalten sich Antimon und Wasserstoff, Arsen und Wasserstoff und viele andere Stoffe, welche sich *in statu nascenti* sehr leicht, unter anderen Verhältnissen aber nicht oder schwierig mit einander vereinigen.

Allgemeine Gesetze, denen die Affinitätsgrösse folgt.

Als allgemeine Gesetze, denen die Affinitätsgrösse folgt, können folgende angesehen werden:

1. Nimmt ein Körper *A* verschiedene Mengen eines Körpers *B* in chemischer Vereinigung auf, so bindet er die erste Menge von *B* mit grösserer Kraft als die zweite, diese mit grösserer Kraft als die dritte u. s. f.
2. Einfache Stoffe zeigen die stärksten Affinitäten gegen einander. Hierauf folgen die Verbindungen erster Ordnung; noch schwächer sind die Affinitäten der Verbindungen zweiter und der dritten Ordnung.

Digitized by Google

3. Je entgegengesetzter sich die Stoffe in ihren physikalischen Eigenschaften sind, desto grösser ist im Ganzen ihre Affinität.

Aus den vorhergehenden Erörterungen erhellt, dass die Affinität von einer Menge von Umständen abhängig ist, und dass wir daher, wenn wir die Affinitätsgrösse der verschiedenen Stoffe mit einander vergleichen wollen, dabei von gewissen gleichen Bedingungen ausgehen müssen.

Beziehungen der Wärme, des Lichtes und der Elektricität zur Affinität.

a. Wärme.

Beziehungen der Wärme zur Affinität.

Die Wärme, welche so zahlreiche Veränderungen der Körper veranlasst, ist auch vom wesentlichsten Einflusse auf jene Eigenschaft derselben, welche wir Affinität nennen.

Die Wärme begünstigt die chemische Vereinigung der Körper.

Es kann als eine allgemeine Regel gelten, dass Erwärmung die Affinität der Körper steigert. Sehr viele Körper, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit einander vereinigen, verbinden sich sogleich, wenn sie erwärmt werden. In vielen Fällen ist zur Einleitung der Vereinigung Erwärmung unumgänglich, in allen Fällen beschleunigt und begünstigt sie dieselbe.

So verbinden sich Schwefel und Eisen bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit einander, die Vereinigung zu Schwefeleisen erfolgt aber sogleich, wenn das feingepulverte Gemenge der beiden Körper erwärmt wird. So vereinigt sich auch Schwefel nicht mit Kohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man aber Schwefel in Dampfgestalt über glühende Kohle leitet, so verbinden sie sich sogleich zu einem neuen Körper, zu Schwefelkohlenstoff. Kohlenstoff und Sauerstoff bleiben bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls ohne Wirkung auf einander. Wird aber die Kohle im Sauerstoffgase bis zum Glühen erhitzt, so verbindet sie sich mit dem Sauerstoffe, sie verbrennt. Das Gleiche gilt vom Wasserstoffe, der mit dem Sauerstoffe, wenn die beiden Gase gemengt werden, sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht vereinigt, alsbald aber beim Erwärmen.

Auch die Wirkungen der sogenannten Wahlverwandtschaft treten zuweilen nur bei Mithülfe der Wärme ein. So bleiben Zinnober, eine chemische Verbindung von Schwefel und Quecksilber, und Eisen bei gewöhnlicher Temperatur gemengt, ohne Wirkung auf einander. Wird aber das Gemenge erhitzt, so steigert sich die Affinität des Schwefels zum Eisen dergestalt, dass sich diese beiden Körper mit einander vereinigen und das Quecksilber in Freiheit gesetzt wird.

Unter gewissen Bedingungen wird durch Wärme die Affinität aufgehoben.

Erhellt aus diesen Beispielen, dass durch die Wärme die Affinität der Körper zu einander gesteigert wird, so giebt es andererseits auch Beispiele, wo heftige Hitze die Affinitäten zweier zu einem zusammengesetzten Körper verbundenen Stoffe aufhebt, und den zusammengesetzten

Körper in seine Bestandtheile zerfallen macht. So zerfällt das Quecksilberoxyd beim Glühen in seine beiden Bestandtheile, in Quecksilber und Sauerstoff, die Kreide, kohlensaure Kalkerde, in freie Kohlensäure und Kalkerde. Während bei gewöhnlicher Temperatur die Affinität zwischen Kohlensäure und Kalkerde beträchtlich gross ist, ist sie in der Glühhitze gleich Null. Wenn übrigens durch starke Hitze, ohne dass dabei Wahlaffinität ins Spiel kommt, Verbindungen in ihre Bestandtheile zerlegt werden, so kommt dabei gewöhnlich der weiter oben erörterte Einfluss der Flüchtigkeit (Seite 38) in Betracht, weshalb wir auf diese Erörterung hier verweisen.

Affinitätswirkungen gehören zu den mächtigsten Wärmequellen.

Die Wärme aber bewirkt nicht allein chemische Vereinigungen und Zersetzungen, sondern sie steht zur Affinität auch noch in einer andern sehr nahen Beziehung: Die Affinitätswirkungen sind nächst den Sonnenstrahlen die mächtigste und allgemeinste Wärmequelle. Bei jeder chemischen Vereinigung, sei dieselbe mit oder ohne Zersetzung vor sich gehend, bei der Bildung jeder chemischen Verbindung, sonach bei jedem chemischen Processe, entsteht eine mehr oder weniger bedeutende Wärme, die sich bisweilen bis zur gleichzeitigen Lichtentwickelung: bis zur Verbrennung, steigert. Im Allgemeinen ist die durch chemische Vereinigung entwickelte Wärme um so bedeutender, je stärker die Affinitäten der sich vereinigenden Körper, und je entgegengesetzter ihre chemische Natur.

Zuweilen ist die durch die chemische Vereinigung zweier oder mehrerer Körper entstehende Wärme so gross, dass sie nicht allein durch das Gefühl sogleich wahrgenommen wird, sondern dass mit ihr keine auf anderem Wege erzeugte Wärme entfernt verglichen werden kann, zuweilen aber kann sie nur durch empfindliche Instrumente nachgewiesen werden. Da jeder chemische Process ein Beispiel für die in Folge der Affinitätswirkungen frei werdende Wärme liefert, so mag es vorläufig genügen, hier anzuführen, dass die bei der chemischen Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff erzeugte Hitze so bedeutend ist, dass dadurch die schwerst schmelzbaren Körper, die der Einwirkung des heftigsten Gebläse-, Essen- oder Hochofenfeuers widerstehen, wie Wachs schmelzen, und viele sonst ganz feuerbeständige Körper sich verflüchtigen. Sehr starke Wärmeentwickelungen finden ferner statt bei der Vereinigung des Sauerstoffs mit Metallen und anderen, sogenannten brennbaren Körpern. Jede in der Luft oder auch in reinem Sauerstoffe vor sich gehende sogenannte Verbrennung ist ein Beispiel hierfür: jede brennende Lampe, jede brennende Kerze, jedes Scheit Holz, jede Kohle, welche wir in unseren Oefen, auf unseren Heerden brennen, alle diese Verbrennungen sind die von Licht- und Wärmeentwickelung begleiteten chemischen Vereinigungen des Sauerstoffs der Luft mit brennbaren Körpern. Also die Wärme, die wir uns in unseren Oefen, Kaminen, Kochheerden, Schmiedeessen, Lampen etc. dienstbar machen, ist stets eine einen chemischen Affinitätsvorgang begleitende Erscheinung. Auch andere dem Sauerstoff

Digitized by Google

ähnliche Stoffe, wie das Chlor, bewirken bei ihrer chemischen Vereinigung mit anderen Stoffen sehr beträchtliche Wärmeentwickelungen. Ein auch dem Laien sehr zugängliches Beispiel von Wärmeentwickelung bei der chemischen Vereinigung zweier Körper ist das sogenannte Kalklöschen. Wenn nämlich der gebrannte Kalk mit Wasser übergossen wird, so vereinigt sich das Wasser mit dem Kalk unter heftiger Wärmeentwickelung. Etwas Aehnliches findet statt beim Vermischen des Vitriolöls mit Wasser, wo in Folge der chemischen Vereinigung der beiden Stoffe das Gemisch sich sehr heftig erhitzt.

Gestützt auf die Thatsache, dass die Wärmeentwickelung bei der chemischen Vereinigung um so grösser ist, je stärker die Affinitäten der sich vereinigenden Körper, hat man versucht, aus der Wärmeentwickelung bei der chemischen Verbindung die Affinitätsgrössen zu bestimmen.

Der Einfluss der Wärme auf Affinitätswirkungen lässt sich in folgende Sätze zusammenfassen:

I. a. Die Wärme steigert die Affinität und begünstigt die chemische Vereinigung der Körper.
   b. Sie hebt in einzelnen Fällen die Affinitäten auf und bewirkt dadurch das Zerfallen eines zusammengesetzten Körpers in seine Bestandtheile.

II. Die chemische Vereinigung der Körper ist eine der mächtigsten Wärmequellen.

Das Verhältniss der Wärme zur Affinität ist ein wesentlich anderes, wie das zur Cohäsion.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass das Verhältniss der Wärme zur Affinität ein wesentlich anderes ist, wie das zur Cohäsion. Die Wärme bewirkt stets eine Verminderung der Cohäsion und eine dadurch bedingte Aenderung des Aggregatzustandes, dabei wird aber stets ein Theil der Wärme gebunden oder latent, er verschwindet für unser Gefühl, und wird erst dann wieder frei, wenn der Körper seine frühere Cohäsion, seinen früheren Aggregatzustand, wieder annimmt. Dies hat Veranlassung gegeben, die Hypothese aufzustellen, dass alle Flüssigkeiten und Gase Verbindungen seien von wägbaren Stoffen und einer gewissen Wärmemenge. Wenn feste Körper flüssig, und flüssige gasförmig werden, verbinde sich eine gewisse Wärmemenge mit ihnen, und werde dadurch gebunden. Im gebundenen Zustande aber sei sie weder durch Gefühl, noch durch Thermometer mehr zu bemerken, da nur der freien Wärme eine Wirkung auf Gefühl und Thermometer zukomme. Kehre der Körper wieder in seinen früheren Aggregatzustand zurück, so werde seine Verbindung mit der Wärme ganz oder zum Theil aufgehoben, und es werde die vorher gebundene Wärme wieder frei und durch ihre Eigenschaften erkennbar.

b. Licht.

Beziehungen des Lichtes zur Affinität.

Auch das Licht steht in innigster Wechselbeziehung zur Affinität. In gewissen Fällen erfolgt die chemische Vereinigung zweier Kör-

Das Licht bewirkt chemische Verbindungen.

per durch den Einfluss des Lichtes. So vereinigen sich Chlor und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln nicht, wohl aber im Lichte. Jod vereinigt sich mit ölbildendem Gase im Sonnenlicht, Chlor mit Kohlenoxydgas ebenso. So vereinigt sich ferner der Sauerstoff nur bei Einwirkung des Sonnenlichtes mit gewissen gefärbten organischen Stoffen zu ungefärbten Verbindungen, und hierauf beruht die bleichende Wirkung des Lichtes.

Hierauf beruht unter Anderem die bleichende Wirkung des Lichtes.

Auch die Wirkungen der Wahlverwandtschaft erfolgen zuweilen durch den Einfluss des Lichtes. So zersetzt Chlor das Wasser, einen aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Körper, im Dunkeln nicht, wenn aber eine Auflösung des Chlors in Wasser, das Chlorwasser, dem Lichte ausgesetzt wird, so wird durch letzteres die Affinität des Chlors zu dem im Wasser enthaltenen Wasserstoff derart gesteigert, dass sich das Chlor mit dem Wasserstoffe zu einem neuen Körper, der Salzsäure, vereinigt, und der Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird.

Das Licht bewirkt Trennungen und Zersetzungen.

Viel häufiger sind aber die Fälle, wo durch die Einwirkung des Lichtes die Affinität aufgehoben, und Trennungen, Zersetzungen chemischer Verbindungen, bewirkt werden.

Hierauf beruht die Farbenveränderung und Schwärzung gewisser Verbindungen am Lichte.

So zerfällt unter dem Einflusse des Lichtes Quecksilberoxydul in Quecksilber und Sauerstoff, Silberoxyd in Silber und Sauerstoff. Chlorsilber, ein weisser aus Chlor und Silber bestehender Körper, färbt sich am Lichte sehr bald violett, dann schwarz, indem es einen Theil seines Chlors verliert; ähnlich verhält sich Jodsilber. Salpetersäure zersetzt sich im Lichte in Untersalpetersäure und Sauerstoff, Jodblei in Blei und Jod. Die Erfahrung, dass sich gewisse chemische Verbindungen am Lichte färben und schwärzen, indem sie dabei zersetzt werden, hat man

Daguerreotypie und Photographie.

in sehr interessanter Weise in der Daguerreotypie und Photographie verwerthet. Beide Verfahrungsweisen, sogenannte Lichtbilder zu erzeugen, beruhen darauf, dass man eigens präparirte Flächen: Metallplatten oder Papier, die mit einer Schicht für das Licht sehr empfindlicher, und in Folge der zersetzenden Wirkung des Lichtes sich schwärzender Stoffe, meist Silberverbindungen, überzogen, oder von ihnen durchtränkt sind, in der Camera obscura einige Zeit lang der Lichteinwirkung des auf sie geworfenen und wohlbeleuchteten Bildes aussetzt, worauf das Bild auf den Flächen sogleich oder nach vorgängiger weiterer Praeperation deutlich und mit den feinsten Nüancen hervortritt. Die auf den Flächen vertheilten Silberverbindungen werden durch das Licht in der Weise verändert, dass sie an den vom Lichte vorzugsweise stark beleuchteten Stellen des auf sie geworfenen Bildes weit leichter durch das Licht zersetzt und dadurch geschwärzt werden, wie an den vom Licht nicht oder weniger beleuchteten Stellen des Bildes. Durch eigenthümliche Verfahrungsweisen, deren Beschreibung nicht hierher gehört, werden dann die Bilder fixirt, d. h. bleibend gemacht, und die noch vorhandenen gegen das Licht empfindlichen übrigen Schichten weggenommen.

So wie die chemische Vereinigung der Körper eine sehr mächtige Wärmequelle ist, so ist auch Lichterscheinung eine sehr häufige Folge der chemischen Vereinigung. Sehr viele mit starken Affinitäten begabte Stoffe, namentlich einfache, entwickeln im Momente ihrer chemischen Vereinigung Licht, zugleich aber auch Wärme. Jede von Licht- und Wärmeentwickelung begleitete chemische Vereinigung heisst Verbrennung. Einige Stoffe sind ganz besonders geneigt, bei ihrer chemischen Vereinigung mit andern Licht und Wärme zu entwickeln; es sind dies Sauerstoff, Chlor, Jod, Brom, Selen, Schwefel und Phosphor. Die Beispiele für den Satz, dass die chemische Vereinigung unter Licht- und Wärmeentwickelung erfolgt, sind daher äusserst zahlreich. Wir bemerken hier nur, dass jede sogenannte Verbrennung, jede Gas-, Kerzen- und Lampenflamme, jedes brennende Holz, jede glühende Kohle hierher gehört. Die lebhaftesten Lichtentwickelungen finden statt bei der Vereinigung des Sauerstoffs mit anderen Stoffen. Dem Sauerstoff zunächst steht das Chlor.

Lichtentwickelung ist eine häufige Folge der chemischen Vereinigung.

Wahrscheinlich auch Folge chemischer Vereinigungen und Zersetzungen, sonach Folge von Affinitätswirkungen ist das Leuchten lebender Thiere, lebender Pflanzen, und die sogenannte Phosphorescenz faulender Thiere und Pflanzen.

Die Beziehungen des Lichtes zur Affinität lassen sich sonach in folgende Sätze zusammenfassen.

I. Das Licht bewirkt chemische Vereinigungen.
II. Es bewirkt chemische Zersetzungen.
III. Es ist Lichtentwickelung eine häufige Folge chemischer Vereinigung.

c. Elektricität.

Durch die Elektricität wird in vielen Fällen die chemische Vereinigung von Stoffen bewirkt. Es gehört hierher die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff durch den elektrischen Funken, die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff durch dasselbe Agens, die Verbrennung von Kohle, Metallen und anderen brennbaren Körpern durch Elektricität, die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff, indem man längere Zeit durch das Gemenge der beiden Gase elektrische Funken schlagen lässt, und andere Beispiele mehr. Viel häufiger aber ist es der Fall, dass durch Elektricität die Affinität der zu einem zusammengesetzten Körper verbundenen Körper aufgehoben, und sonach das Zerfallen desselben in seine Bestandtheile bewirkt wird.

Beziehungen der Elektricität zur Affinität.

Sie bewirkt chemische Verbindungen

und Zersetzungen.

Lässt man die beiden Elektricitäten (+ und — Elektricität) in einen zusammengesetzten festen, tropfbarflüssigen oder gasförmigen Körper treten, der kein vollkommener Leiter ist, so wird derselbe häufig in seine Bestandtheile zerlegt.

Elektrolyse.

Wir kennen kein mächtigeres Mittel, zusammengesetzte Körper in ihre Bestandtheile zu zerlegen, wie den elektrischen Strom, und man hat durch dieses Mittel Verbindungen zerlegt, die allen übrigen Versuchen

der Zerlegung bis dahin einen unbesiegbaren Widerstand entgegengesetzt hatten. Die Zerlegung eines zusammengesetzten Körpers, oder einer chemischen Verbindung durch den elektrischen Strom wird Elektrolyse genannt, oder auch wohl elektrolytische Zerlegung.

Elektrolytisches Gesetz.

Sie erfolgt stets in der Art, dass chemische Verbindungen, die sich entweder im geschmolzenen, oder vermittelst eines Auflösungsmittels im flüssigen Zustande befinden, durch den elektrischen Strom so zersetzt werden, dass sich der eine Bestandtheil der Verbindung an der Eintrittsstelle des elektrischen Stroms in die Flüssigkeit, der andere Bestandtheil dagegen an der Austrittsstelle des elektrischen Stroms ausscheidet, oder was dasselbe ist, der eine Bestandtheil sich am + Pole, der andere am — Pole ansammelt. Diejenigen Bestandtheile, welche sich am + Pole abscheiden, heissen elektronegative, jene, welche sich am — Pole abscheiden, elektropositive. Faraday nennt den durch Elektrolyse zu zerlegenden Körper Elektrolyt, und die beiden Pole der elektrischen Batterie, die zur Zerlegung dient: Elektroden. Der positive oder + Pol heisst Anode, der negative oder — Pol Kathode. Die Bestandtheile des Elektrolyten werden Jonen genannt, und zwar der am + Pol oder der Anode sich ausscheidende Anion, und der am — Pol oder der Kathode sich ansammelnde Kathion. Diese Beziehungen der Elektricität zur Affinität werden unter der Bezeichnung elektrolytisches Gesetz zusammengefasst.

Eine sehr merkwürdige Beziehung der Elektricität zur Affinität ergibt sich ferner aus der Theorie der einfachen galvanischen Kette.

Einfache galvanische Kette.

Kommen mit einer unvollkommen leitenden zusammengesetzten Flüssigkeit zwei Metalle in Berührung, von denen wir das eine *A* und das andere *B* nennen wollen, die an irgend einem Punkte ausserhalb oder innerhalb der Flüssigkeit durch einen guten Leiter (Drath) verbunden sind, und hat das Metall *A* die Fähigkeit, die Flüssigkeit durch Wahlverwandtschaft in der Art zu zersetzen, dass es sich mit einem der Bestandtheile der Flüssigkeit verbinden kann, während dem Metalle *B* die Fähigkeit nicht, oder in geringerem Grade zukommt, so erfolgt:

1. diese Zersetzung und Bildung einer neuen Verbindung nur am Metalle *A*;
2. sie erfolgt rascher, als wenn das Metall *A* sich allein in der Flüssigkeit befände;
3. der durch die Zersetzung in Freiheit gesetzte Bestandtheil der Flüssigkeit scheidet sich nicht da, wo er gebildet wird, sondern auf der Oberfläche des Metalles *B* ab;
4. es entsteht dadurch ein starker elektrischer Strom.

Auch bei dem Zustandekommen chemischer Verbindungen treten Elektricitätsentwickelungen auf, die aber gewöhnlich so schwach sind, dass sie nur durch empfindliche Instrumente nachgewiesen werden können.

Theorie der chemischen Aequivalente.
Stöchiometrie.

Theorie der chemischen Aequivalente.

Zusammengesetzte Körper entstehen in Folge der gegenseitigen Einwirkung einfacher unter dem Einflusse derjenigen Eigenschaft der Materie, welche wir Affinität nennen. Zusammengesetzte Körper können ferner in ihre Bestandtheile zerlegt werden. Sind nun die Bestandtheile einer chemischen Verbindung, d. h. eines zusammengesetzten Körpers, erkannt, so ist die nächste, sich Jedem von selbst aufdrängende Frage die, in welchem Gewichtsverhältnisse sind in den durch die Affinität erzeugten zusammengesetzten Körpern die Bestandtheile enthalten? Ferner, wenn durch die chemische Vereinigung zweier Körper ein dritter neuer, entsteht, enthält dieser neue Körper die Bestandtheile stets in demselben Gewichtsverhältnisse, oder ist dieses Gewichtsverhältniss ein veränderliches, unbestimmtes, oder mit anderen Worten: kommt es bei der Bildung eines zusammengesetzten Körpers auf die Mengen der dazu erforderlichen Bestandtheile nicht an, und sind dieselben wechselnd?

Sie ist die Folge der durch die Anwendung der Wage ermittelten wichtigen Thatsachen.

Die Beantwortung dieser Fragen wurde erst durch die Einführung der Wage in das Studium der Chemie ermöglicht, und die dadurch erzielten wichtigen Thatsachen bewirkten eine vollständige Umgestaltung aller bis dahin herrschenden Ansichten.

In Bezug auf obige Fragen haben sich durch die Anwendung der Wage folgende höchst wichtige Thatsachen ergeben:

I. Das Gewichtsverhältniss der in einer chemischen Verbindung enthaltenen Bestandtheile ist ein unveränderliches; wenn Körper unter dem Einflusse der Affinität sich zu neuen zusammengesetzten Körpern vereinigen, so geschieht dies stets nach bestimmten, unveränderlichen, relativen Gewichtsmengen ihrer Bestandtheile.

Alle Körper vereinigen sich in bestimmten, unveränderlichen Gewichtsverhältnissen mit einander zu chemischen Verbindungen.

Wenn man die vielen Tausende und abermals Tausende chemischer Verbindungen analysirt, so kommt man stets zu dem Resultate, dass eine und dieselbe Verbindung, man mag sie analysiren, so oft man will, von ihren Bestandtheilen stets gleiche Gewichtsmengen enthält, wenn wir das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile natürlich stets auf die gleiche Gewichtsmenge der Verbindung berechnen, und dass unter allen Umständen das Zahlenverhältniss, in welchem die Gewichtsmengen der Bestandtheile stehen, dasselbe bleibt. Gerade in dieser Unveränderlichkeit der Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile liegt ein sehr bezeichnender Unterschied einer chemischen Verbindung und eines Gemenges, in welch letzterem die Bestandtheile in veränderlichen, ganz unbestimmten und willkürlichen Verhältnissen zugegen sein können.

Die Unveränderlichkeit des Gewichtsverhältnisses der Bestandtheile ist eine besonders charakteristische Eigenschaft chemischer Verbindungen.

Wenn wir folgende chemische Verbindungen: Wasser, Salzsäure, Schwefelwasserstoffgas, Sumpfgas und Jodwasserstoff analysiren, d. h. in ihre Bestandtheile zerlegen, und das Gewichtsverhältniss der letzteren mittelst der uns zu Gebote stehenden Methoden bestimmen, so finden wir stets, dass in 100 Gewichtstheilen dieser Verbindungen enthalten sind:

In 100 Gewichtstheilen:

Wasser		Salzsäure		Schwefelwasserstoff	
Sauerstoff	88,89	Chlor	97,76	Schwefel	94,19
Wasserstoff	11,11	Wasserstoff	2,24	Wasserstoff	5,81
	100,00		100,00		100,00

Sumpfgas		Jodwasserstoff	
Kohlenstoff	85,71	Jod	99,21
Wasserstoff	14,29	Wasserstoff	0,79
	100,00		100,00

In 50 Gewichtstheilen Wasser sind enthalten:

Sauerstoff	44,45
Wasserstoff	5,55
	50,000

In 25 Gewichtstheilen Wasser:		In 10 Gewichtstheilen:	
Sauerstoff	22,22	Sauerstoff	8,89
Wasserstoff	2,78	Wasserstoff	1,11
	25,00		10,00

In 9 Gewichtstheilen Wasser:

Sauerstoff	8
Wasserstoff	1
	9

Der Sauerstoff zum Wasserstoff verhält sich:

In	100	Gewichtstheilen	Wasser	=	88,89	: 11,11
„	50	„	„	=	44,45	: 5,55
„	25	„	„	=	22,22	: 2,78
„	10	„	„	=	8,89	: 1,11
„	9	„	„	=	8	: 1.

Man sieht leicht, dass diese Zahlen alle auf das gleiche Verhältniss zurückführen, welches am einfachsten ausgedrückt wird, wenn wir sagen, dass im Wasser auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 8 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten sind.

Das Gewichtsverhältniss, in welchem die Bestandtheile sich in einer chemischen Verbindung finden, ist auch dasjenige, in welchem allein die chemische Vereinigung der Bestandtheile zu der neuen chemischen Verbindung erfolgt.

Wenn sich daher Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser vereinigt, so vereinigt sich stets 1 Gewichtstheil Wasserstoff mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff, oder was dasselbe ist, 1,11 Wasserstoff mit 88,9 Sauerstoff, oder 2,78 mit 22,22, oder 5,55 mit 44,45, oder 11,11 mit 88,89 Gewichtstheilen. Zu Salzsäure vereinigen sich stets je 2,24 Gewichtstheile Wasserstoff mit je 97,76 Gewichtstheilen Chlor, oder was dasselbe ist, je 1 Gewichtstheil Wasserstoff mit 35,4 Gewichtstheilen Chlor. Setzen wir überhaupt in den obigen Beispielen den Wasserstoff = 1 und ermitteln die Gewichtsmengen der Bestandtheile, welche sich mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff in den obigen Verbindungen vereinigen, so finden wir:

1	Gw.-Thl.	Wasserstoff	mit	8	Sauerstoff	verbindet	sich	zu Wasser.
1	„	„	„	35,4	Chlor	„	„	„ Salzsäure.
1	„	„	„	16	Schwefel	„	„	„ Schwefelwasserstoff.
1	„	„	„	6	Kohlenstoff	„	„	„ Sumpfgas.
1	„	„	„	126	Jod	„	„	„ Jodwasserstoff.

Bringen wir daher, wenn wir diese Verbindungen erzeugen wollen, ihre Bestandtheile unter sonstigen geeigneten Bedingungen genau in dem oben angegebenen Gewichtsverhältnisse zusammen, so vereinigen sie sich geradeauf. Wenn wir daher Schwefelwasserstoff erzeugen wollen, so müssen wir auf 16 Theile Schwefel 1 Theil Wasserstoff nehmen, oder was dasselbe ist, auf 46 Schwefel z. B. 2,88 Wasserstoff u. s. f. Was aber geschieht, wird man vielleicht fragen, wenn man zwei Körper, die sich mit einander durch Affinität zu einer chemischen Verbindung vereinigen können, nicht in den Gewichtsverhältnissen zusammenbringt, in welchen allein die Vereinigung erfolgt? Es vereinigen sich dann nur solche Mengen der Bestandtheile, welche dem gedachten Gewichtsverhältnisse entsprechen und das Uebrige bleibt unverbunden.

Wenn wir z. B. 2 Gewichtstheile Wasserstoff mit 8 Sauerstoff zusammenbringen, so vereinigt sich 1 Gewichtstheil Wasserstoff mit den 8 Sauerstoff und 1 Gewichtstheil Wasserstoff bleibt übrig.

Nehmen wir auf 1 Wasserstoff 9 Sauerstoff, so bleibt 1 Gewichtstheil Sauerstoff übrig.

Nehmen wir auf 1 Wasserstoff 6 Sauerstoff, so verbinden sich diese 6 Sauerstoff mit 0,75 Wasserstoff, denn es verhält sich

$$8 : 1 = 6 : 0{,}75,$$

und 0,25 Gewichtstheile Wasserstoff bleiben unverbunden.

Man hat sich immer daran zu erinnern, dass die Gewichtszahlen, in welchen sich die Körper mit einander vereinigen, keine absoluten, sondern nur relative, d. h. Verhältnisszahlen, sind. Dass daher, um Wasser zu bilden, man nicht nöthig hat, gerade 1 Theil Wasserstoff und 8 Sauerstoff zu nehmen, sondern nur Gewichtsmengen, welche diesem Verhältnisse entsprechen. Wenn man 8 Pfd. Sauerstoff mit 1 Pfd. Was-

serstoff zusammenbringt, so erhält man daraus 9 Pfd. Wasser. Nimmt man 11,11 Pfd. Wasserstoff und 88,89 Pfd. Sauerstoff, so erhält man 100 Pfd. Wasser. Nimmt man aber nur 0,33 Pfd. Sauerstoff, so muss man 0,04 Pfd. Wasserstoff nehmen, um 0,37 Pfd. Wasser zu erhalten.

Alles hier Gesagte gilt natürlich nicht blos von den beispielsweise angeführten chemischen Verbindungen, sondern von allen.

Das Gewichtsverhältniss, in welchem sich die Körper vereinigen, ist auch dasjenige, in welchem sich dieselben in Verbindungen gegenseitig vertreten.

II. Das Gewichtsverhältniss, in welchem sich die Körper mit einander vereinigen, ist auch dasjenige, in welchem sich die Körper in Verbindungen gegenseitig vertreten. Wenn nämlich chemische Verbindungen durch einfache, doppelte oder sogenannte disponirende Wahlverwandtschaft zersetzt werden, so erfolgt der Austausch (die Vertretung) und die Verdrängung der Bestandtheile stets in demselben Gewichtsverhältniss, in welchem sich die Körper verbinden.

Wenn z. B. in einer Sauerstoffverbindung der Sauerstoff ausgeschieden wird, und Wasserstoff an seine Stelle tritt, so werden für je 88,89 Gewichtstheile Sauerstoff, welche austreten, genau und unabänderlich 11,11 Gewichtstheile Wasserstoff eintreten, oder, was dasselbe ist, für 8 Gewichtstheile austretenden Sauerstoffs wird 1 Gewichtstheil Wasserstoff aufgenommen. In derselben Weise werden 2,24 Gewichtstheile Wasserstoff in einer Verbindung vertreten und ersetzt durch 97,76 Gewichtstheile Chlor, oder, was dasselbe Verhältniss einfacher ausdrückt, für 1 Gewichtstheil Wasserstoff, der austritt, werden 35,4 Gewichtstheile Chlor aufgenommen; 14,29 Gewichtstheile Wasserstoff werden ferner vertreten und ersetzt durch 85,71 Gewichtstheile Kohlenstoff, oder, was dasselbe ist, 1 Gewichtstheil Wasserstoff wird vertreten durch 6 Gewichtstheile Kohlenstoff. Vertretung findet aber dann statt, wenn ein zu einer chemischen Verbindung hinzutretender Körper, zu einem Bestandtheil der ersteren eine grössere Affinität besitzend, sich mit diesem verbindet (einfache Wahlverwandtschaft) und den anderen in Freiheit setzt, oder wenn zwei zusammengesetzte Körper ihre Bestandtheile gegenseitig austauschen und dadurch zwei neue Verbindungen entstehen. Die Vertretung ist also gleichbedeutend mit Verbindung; d. h. wenn ein Körper, in eine Verbindung eintretend, einen andern verdrängt, so verbindet er sich mit dem Bestandtheile, an welchen früher der andere gebunden war. Wenn sonach die Vertretung in demselben Gewichtsverhältnisse stattfindet, in welchem sich die Körper verbinden, so drücken diese Gewichtsverhältnisse in der That auch die Gewichtszahlen aus, in welchen sich alle Körper unter einander verbinden. Beispiele werden dies klarer machen.

Wenn in einer Verbindung der Wasserstoff durch Chlor vertreten wird, so werden auf 1 Gewichtstheil austretenden Wasserstoffs 35,4 Ge-

wichtstheile Chlor aufgenommen. Wasserstoff und Kohlenstoff z. B. verbinden sich in einem Verhältnisse, welches durch die Zahlen 1 und 6 seinen einfachsten Ausdruck findet.

Wasserstoff . . .	1	vertreten durch	35,4	Chlor	
Kohlenstoff . . .	6	„ „	6	Kohlenstoff	
Kohlenwasserstoff .	7		41,4	Chlorkohlenstoff.	

Treten dazu 35,4 Chlor, so verbinden sich 35,4 Chlor mit 6 Kohlenstoff zu 41,4, einer Verbindung, welche Chlorkohlenstoff heisst, indem diese 35,4 Chlor an die Stelle von dem 1 Gewichtstheil Wasserstoff treten (ihn vertreten), und 1 Gewichtstheil Wasserstoff wird in Freiheit gesetzt. Die Zahlen 1 und 35,4 geben also das Verhältniss an, in welchem sich Wasserstoff und Chlor mit einander verbinden, zugleich aber auch dasjenige, in welchem sie sich gegenseitig vertreten. Indem sich aber im obigen Beispiele in Folge dieser Vertretung 35,4 Gewichtstheile Chlor mit 6 Gewichtstheilen Kohlenstoff vereinigen, so drücken die Zahlen 35,4 und 6 das Gewichtsverhältniss aus, in welchem sich Kohlenstoff und Chlor mit einander verbinden.

1 Wasserstoff	vertreten durch	6	Kohlenstoff	
8 Sauerstoff	„ „	8	Sauerstoff	
9 Wasser		14	Kohlenoxyd.	

Die Zahlen 1 und 6 drücken sonach das Verhältniss aus, in welchem sich Kohlenstoff und Wasserstoff gegenseitig vertreten; die Zahlen 6 und 8 das Gewichtsverhältniss, in welchem sich Kohlenstoff und Sauerstoff miteinander verbinden.

Kennt man sonach das Verhältniss, in welchem sich ein Körper mit allen übrigen verbindet, so kennt man auch das Verhältniss, in welchem sich alle übrigen unter sich verbinden oder vertreten.

Das Verhältniss, in welchem sich die Körper mit einander verbinden, und in welchem sie sich vertreten, ist in der procentischen Zusammensetzung ausgesprochen. Die procentische Zusammensetzung ist aber nicht der einfachste Ausdruck dafür.

Dieses Verhältniss ist in der sogenannten procentischen Zusammensetzung ausgesprochen. Die procentische Zusammensetzung aber ist, wie bereits oben auseinandergesetzt wurde, nicht der einfachste Ausdruck dafür. Den einfachsten Ausdruck dafür erhält man, wenn man einen Körper willkürlich = 1 setzt, und die Gewichtsmengen der übrigen Körper damit vergleicht, welche sich mit diesem einen Gewichtstheil der angenommenen Einheit vereinigen.

Vergleicht man z. B., wie viele Gewichtstheile nachstehender Körper sich mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff vereinigen, so findet man:

Mit Wasserstoff = 1 verbinden sich:

Sauerstoff	=	8	Theile,
Schwefel	=	16	„
Stickstoff	=	14	„
Kohlenstoff	=	6	„

Mit Wasserstoff = 1 verbinden sich:

Chlor	= 35,4	„	
Kupfer	= 31,7	„	
Blei	= 103,7	„	
Silber	= 108	„	
Quecksilber	= 100	„	
Jod	= 126	„	u. s. w.

Diese Tabelle bedarf keiner weiteren Erklärung. Die Zahlen 8, 16, 14, 6 u. s. w. drücken aus, dass sich mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff 8, 16, 14, 6 Gewichtstheile Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Kohlenstoff vereinigen; sie drücken aber auch das Gewichtsverhältniss aus, in welchem sich alle diese Stoffe unter einander verbinden oder vertreten. Also 100 Quecksilber verbinden sich mit 16 Schwefel, mit 8 Sauerstoff, 31,7 Kupfer mit 126 Jod u. s. w.

Mischungsgewichte oder Aequivalente.

Die Zahlen, welche man erhält, wenn man einen Körper als Einheit annimmt, und vergleicht, welche Gewichtsmengen der übrigen Körper sich mit dieser Einheit vereinigen, heisst man Mischungsgewichte oder Aequivalente. Mischungsgewichte, oder besser Verbindungsgewichte, deshalb, weil diese Zahlen das Verhältniss anzeigen, in welchem sich die Körper mit einander verbinden (mischen), und Aequivalente, weil sie das Verhältniss, in welchem sich die Körper unter einander vertreten, ausdrücken, sonach Zahlen von gleichem Wirkungswerthe darstellen. Wenn ich, um irgend eine chemische Wirkung hervorzubringen, 8 Gewichtstheile Sauerstoff nöthig habe, so brauche ich, wenn ich zu einer ähnlichen Wirkung Schwefel verwenden kann, von letzterem 16 Gewichtstheile u. s. f. Die Zahlen 8 und 16 sind sonach für einen bestimmten Zweck gleichwerthig.

Die Einheit, von der man bei der Festsetzung der Mischungsgewichte ausgeht, ist conventionell, d. h. sie beruht einzig und allein auf durch gewisse Zweckmässigkeitsgründe bestimmter Uebereinkunft. Durch solche Zweckmässigkeitsgründe hat man sich veranlasst gesehen, dem Wasserstoff die Zahl 1 zu geben, gerade so, wie man aus Zweckmässigkeitsgründen bei den specifischen Gewichtsangaben fester und flüssiger Körper das Wasser = 1 setzt. Würde man bei der Festsetzung des specifischen Gewichtes der Körper dem Schwefel z. B. die Zahl 1 geben, so würden natürlich für die specifischen Gewichte der Körper ganz andere Zahlen sich ergeben; allein diese Zahlen hätten genau denselben Werth, wie die nun üblichen, sie würden genau in demselben Verhältnisse stehen, wie diese. Ebenso würde es an der Sache durchaus nichts ändern, wenn man bei der Festsetzung der Aequivalente nicht dem Wasserstoffe die Zahl 1, sondern dem Sauerstoffe die Zahl 100 gäbe, wie man es in der That theilweise thut, indem man vergleicht, wie viel Gewichtstheile der verschiedenen Körper sich mit 100 Gewichtstheilen Sauerstoff verbinden. Die Zahlen werden dadurch an und für sich ganz andere, allein ihr Ver-

Bei der Feststellung der Aequivalente gibt man entweder dem Wasserstoff die Zahl 1, oder dem Sauerstoff die Zahl 100 (als Einheit).

Digitized by Google

hältniss zu einander bleibt natürlich das gleiche. Ein Beispiel wird das vollkommen klar machen. Es verbinden sich mit 100 Gewichtstheilen Sauerstoff:

Schwefel	=	200	Gewichtstheile,
Stickstoff	=	175	„
Kohlenstoff	=	75	„
Chlor	=	443,75	„
Kupfer	=	396,6	„
Blei	=	1295	„
Silber	=	1350	„
Quecksilber	=	1250	„
Jod	=	1588,75	„
Wasserstoff	=	12,5	„

Stellen wir damit die Zahlen obiger Körper zusammen, welche dieselben erhalten, wenn man den Wasserstoff = 1 setzt, so haben wir:

Sauerstoff = 100.		Wasserstoff = 1.	
Sauerstoff	= 100	Sauerstoff	= 8
Schwefel	= 200	Schwefel	= 16
Stickstoff	= 175	Stickstoff	= 14
Kohlenstoff	= 75	Kohlenstoff	= 6
Chlor	= 443,75	Chlor	= 35,4
Kupfer	= 396,6	Kupfer	= 31,7
Blei	= 1295	Blei	= 103,7
Silber	= 1350	Silber	= 108
Quecksilber	= 1250	Quecksilber	= 100
Jod	= 1588,75	Jod	= 126
Wasserstoff	= 12,5	Wasserstoff	= 1

Es verhält sich aber:

100 : 200 = 8 : 16
200 : 175 = 16 : 14
175 : 75 = 14 : 6
75 : 443,75 = 6 : 35,4
100 : 12,5 = 8 : 1 u. s. w.

Um die Aequivalente und ihre Bedeutung richtig zu verstehen, muss man sich daher immer daran erinnern, dass es reine Verhältnisszahlen sind, die von einer angenommenen Einheit abgeleitet sind, und man muss die Einheit ferner kennen, auf die sie sich beziehen. Es ist sonach mit den Aequivalenten genau derselbe Fall, wie mit den specifischen Gewichten, die ebenfalls unverständlich sind, wenn man nicht weiss, dass die Zahlen ausdrücken, um wie vielmal schwerer oder leichter ein Körper ist als Wasser, oder wenn es ein Gas ist, als atmosphärische Luft. Kaum anders ist es mit den Temperaturgraden. Wenn man nicht weiss, was 0^0 ist, kann man eine Temperaturangabe unmöglich verstehen.

Nach dem bisher Mitgetheilten entsteht von selbst die Frage: Verbinden sich zwei Körper stets nur in einem einzigen Verhältnisse zu einer und derselben Verbindung, oder gibt es nicht auch Fälle, wo zwei Körper sich mit einander in mehreren verschiedenen Verhältnissen zu natürlich verschiedenen chemischen Verbindungen vereinigen können, wo also die Verschiedenheit der Verbindungen nicht durch die qualitative Verschiedenheit der Bestandtheile, sondern durch das verschiedene Gewichtsverhältniss derselben bedingt wird?

Auch auf diese Frage gibt die Erfahrung genügende Antwort.

Gesetz der multiplen Proportionen.

III. Zwei Körper können sich unter ungleichen Umständen in mehr als einem Verhältnisse zu natürlich verschiedenen Verbindungen vereinigen. Betrachtet man aber diese verschiedenen Verhältnisse näher, so findet man stets, dass sie Multipla der Aequivalente nach einfachen Zahlen darstellen.

Man nennt dieses Gesetz das Gesetz der multiplen Proportionen, und drückt es auch wohl so aus, dass man sagt:

Nach demselben vereinigen sich die Körper nicht nur nach dem einfachen Verhältnisse ihrer Mischungsgewichte, sondern auch nach Multiplen derselben.

Die Grundstoffe vereinigen sich mit einander nach ihren Aequivalenten oder nach Multiplen derselben.

Dieses Gesetz lässt sich sehr anschaulich durch die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff erläutern. Der Stickstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff in nicht weniger wie fünf Verhältnissen zu fünf verschiedenen chemischen Verbindungen. Das Aequivalent des Stickstoffs ist, wie aus obigen Beispielen erhellt, 14, und das des Sauerstoffs 8 (Wasserstoff = 1). Es verbinden sich nun:

14	Gewichtstheile	Stickstoff	mit	8	Gewichtstheilen	Sauerstoff,
14	„	„	„	16	„	„
14	„	„	„	24	„	„
14	„	„	„	32	„	„
14	„	„	„	40	„	„

Jede dieser Verbindungen besitzt andere Eigenschaften. Betrachtet man nun aber die verschiedenen Gewichtsmengen Sauerstoff, welche sich mit einer und derselben Gewichtsmenge Stickstoff, mit 14 Gewichtstheilen Stickstoff, in den verschiedenen Verbindungen vereinigt finden, so zeigt es sich, dass diese verschiedenen Gewichtsmengen Sauerstoff zu einander in einem sehr einfachen Verhältnisse stehen; sie verhalten sich nämlich zu einander wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5; oder es verbinden sich 14 Gewichtstheile Stickstoff mit 8, mit zweimal 8, mit dreimal 8, mit viermal 8, endlich mit fünfmal 8 Gewichtstheilen Sauerstoff. Alle Gewichtsverhältnisse des Sauerstoffs in diesen Verbindungen sind also ganz einfach Multipla des niedersten (8). Ein Mischungsgewicht, 14 Stickstoff, kann sich daher mit 1, 2, 3, 4 und 5 Mischungsgewichten Sauerstoff (8, 2×8,

3×8, 4×8, 5×8) zu verschiedenen chemischen Verbindungen vereinigen.

So vereinigt sich auch das Eisen mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen. Es vereinigen sich

28	Gewichtstheile	Eisen	mit	8	Gewichtstheilen	Sauerstoff,
56	„	„	„	24	„	„
84	„	„	„	32	„	„
28	„	„	„	24	„	„

Es vereinigen sich sonach 28 Gewichtstheile Eisen mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff, 2×28 Gewichtstheile mit 3×8 Gewichtstheilen Sauerstoff, 3×28 Gewichtstheile mit 4×8 Sauerstoff, endlich 28 Eisen mit 3×8 Sauerstoff. 28 und 8 stellen die niedrigsten Gewichtsverhältnisse dar, in welchen sich Eisen und Sauerstoff mit einander verbinden; es sind die einfachen Mischungsgewichte, alle übrigen Verhältnisse aber sind ganz einfach Multipla derselben, und es verbinden sich sonach:

1	Aequivalent	Eisen	mit	1	Aequivalent	Sauerstoff,
2	„	„	„	3	„	„
3	„	„	„	4	„	„
1	„	„	„	3	„	„

Das Gesetz der multiplen Proportionen widerspricht sonach nicht nur nicht der Theorie der Mischungsgewichte, sondern ist vielmehr eine weitere Bestätigung derselben, indem es lehrt, dass auch in den Fällen, wo zwei Körper, in verschiedenen Gewichtsverhältnissen vereinigt, verschiedene chemische Verbindungen bilden, sich also in mehr wie einem einzigen Gewichtsverhältnisse mit einander vereinigen, diese verschiedenen Gewichtsverhältnisse stets einfach Multipla der Mischungsgewichte, des einfachsten Gewichtsverhältnisses sind.

Dieses Gesetz ist ohne Ausnahme. Wir kennen keine einzige chemische Verbindung, welche ihm nicht folgen würde, und ebenso wenig als wir einen Körper als chemische Verbindung zu betrachten berechtigt wären, welcher die Bestandtheile in veränderlichen willkürlichen, wechselnden Gewichtsverhältnissen enthielte, ebenso wenig dürften wir einen solchen als chemische Verbindung betrachten, dessen Bestandtheile in einem Gewichtsverhältnisse vorliegen, welches weder das der Mischungsgewichte, noch das Vielfacher dieser Mischungsgewichte ist, und zwar in einfachen ganzen Zahlen. Ein Aequivalent des einen Körpers kann sich wohl mit 2×1, 3×1, 4×1 u. s. w. Aequivalenten eines anderen vereinigen, nicht aber mit $1^1/_2$, $1^1/_3$, mit $2^3/_5$ u. s. w.

Die obigen Beispiele beziehen sich alle auf sogenannte Verbindungen erster Ordnung, d. h. auf Verbindungen von Elementen unter einander. Weiter oben wurde aber auseinandergesetzt, dass die Verbindungen erster Ordnung unter sich ebenfalls wieder Verbindungen eingehen können, dass sonach zusammengesetzte Körper sich mit anderen zusammengesetzten

Körpern zu sogenannten Verbindungen zweiter Ordnung vereinigen (vergl. S. 35). In welchen Gewichtsverhältnissen verbinden sich nun diese?

Das Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers erhält man durch die Addition der Aequivalente seiner Bestandtheile.

IV. Zusammengesetzte Körper vereinigen sich mit anderen zusammengesetzten ebenfalls nach unveränderlichen relativen Gewichtsmengen ihrer Bestandtheile, nach Aequivalenten, in welchen sie sich auch in Verbindungen vertreten. Das Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers ist aber gleich der Summe der Aequivalente seiner Bestandtheile.

Das Wasser z. B. ist ein zusammengesetzter Körper, eine chemische Verbindung, bestehend aus Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar:

1	Wasserstoff
8	Sauerstoff
9	

Das Aequivalent, d. h. das Gewichtsverhältniss, in welchem sich das Wasser mit anderen zusammengesetzten Verbindungen vereinigt, ist 9, d. h. $8 + 1$.

Die Schwefelsäure ist eine chemische Verbindung von Schwefel und Sauerstoff, und zwar enthält die Schwefelsäure:

1	Aequivalent		16	Gewichtstheile Schwefel
3	„	$3 \times 8 = 24$	„	Sauerstoff
1	Aequivalent		40	Gewichtstheile Schwefelsäure.

Wenn sich nun Wasser und Schwefelsäure mit einander vereinigen, so geschieht dies stets im Verhältniss von 9 Gewichtstheilen Wasser zu 40 Gewichtstheilen Schwefelsäure.

Das Bleioxyd ist eine Verbindung von 1 Aequivalent Blei und einem Aequivalent Sauerstoff. Es besteht sonach aus

1	Aequivalent	103,7	Gewichtstheile Blei
1	„	8	„ Sauerstoff
1	Aequivalent	111,7	Gewichtstheile Bleioxyd.

Wenn sich Bleioxyd mit Wasser vereinigt, so geschieht dies stets in dem Gewichtsverhältniss von 111,7 Gewichtstheilen zu 9 Gewichtstheilen, und wenn sich Bleioxyd mit Schwefelsäure vereinigt, so geschieht es in dem Verhältniss von 111,7 zu 40 Gewichtstheilen.

Auch das elektrolytische Gesetz entspricht der Theorie der Aequivalente.

V. Wenn eine chemische Verbindung durch den elektrischen Strom zersetzt wird, so verhalten sich die in gleichen Zeiten abgeschiedenen Gewichtsmengen der Bestandtheile proportional ihren Aequivalenten.

Dieses Gesetz ist ein Theil des sogenannten elektrolytischen, von Faraday erschlossenen Gesetzes, und bedarf keiner weiteren Erläuterung.

Digitized by Google

Die Gesetze von den chemischen Proportionen oder Aequivalenten sind der Ausdruck reiner, durch vielfältige genaue Beobachtung auf das Vollständigste erhärteter Thatsachen. Sie sind das Resultat von vielen genauen Untersuchungen und Analysen, und es liegt daher in ihnen gar nichts Hypothetisches. Demungeachtet bedurfte es lange Zeit, bis diese Gesetze in ihrer gegenwärtigen Abrundung aus dem Schachte der Beobachtungen erschlossen waren, und damit der Grund zu einer mehr wissenschaftlichen Behandlung der Chemie gelegt wurde. Der Entdecker des Gesetzes von den chemischen Proportionen ist ein Deutscher: Richter.

Alle diese Gesetze aber und ihre Anwendung fasst man unter der Bezeichnung Stöchiometrie oder chemische Messkunst zusammen.

Theoretische Wichtigkeit der Lehre von den Aequivalenten.

Mit der Theorie der Aequivalente stehen in mehr oder minder innigem Zusammenhange die atomistische Lehre, die Volumtheorie, die Lehre vom Atomvolumen und von der specifischen Wärme: Theorien von hoher Bedeutung, auf die wir theils im Verlaufe dieses Werkes, theils erst am Schlusse desselben näher eingehen werden. Die Theorie der Aequivalente hat ferner zu einer chemischen Zeichensprache geführt, die es dem Chemiker möglich macht, in einer höchst einfachen Form die Zusammensetzung einer Verbindung, und die Wirkungen der Wahlverwandtschaft auszudrücken.

Chemische Zeichen.

Man ist übereingekommen, jedem Grundstoffe ein Zeichen, ein sogenanntes Symbol zu geben, und hat dazu die oder den Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Benennung gewählt. Dieses Symbol aber bedeutet dem Chemiker nicht nur den betreffenden Grundstoff, sondern stets ein Mischungsgewicht desselben (welches von allen genauer studirten Elementen bekannt ist). So bedeutet *O* Sauerstoff (von Oxygenium), aber zugleich 8 Gewichtstheile Sauerstoff, *H* Wasserstoff (von Hydrogenium) und zwar 1 Gewichtstheil, *S* Schwefel (von Sulphur) und zwar 16 Gewichtstheile, *N* Stickstoff (von Nitogenium), und zwar 14 Gewichtstheile u. s. f. Da nun das Wasser aus 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 8 Gewichtstheilen Sauerstoff besteht, so drückt der Chemiker die Zusammensetzung des Wassers aus durch *HO*; die doppelte Menge, indem er vor diese Zeichen 2 setzt, also 2 *HO*, die dreifache 3 *HO*, die sechsfache 6 *HO* u. s. w. Verbindet sich ein Element mit einem andern in mehr wie einem Verhältnisse, so drückt der Chemiker dies aus, indem er zur Rechten des Symbols des Körpers, dessen Menge irgend ein Multiplum seines Mischungsgewichts beträgt, die Zahl setzt, welche dieses Multiplum ausdrückt. So bedeutet

Werth derselben für die Vereinfachung des Ausdrucks für chemische Verbindungen.

NO	14 : 8
NO_2	14 : 8 × 2
NO_3	14 : 8 × 3
NO_4	14 : 8 × 4
NO_5	14 : 8 × 5

Chemische Formeln.

Einen derartigen Ausdruck für eine chemische Verbindung heisst man eine chemische Formel. Es leuchtet ein, wie grosse Bequemlichkeit eine derartige Ausdrucksweise darbietet. Sie enthebt uns der Nothwendigkeit, ganze Worte und Zahlen auszuschreiben, und im Gedächtnisse die procentische Zusammensetzung von Hunderten von chemischen Verbindungen zu behalten, was auch geradezu unmöglich wäre, während es dagegen leicht ist, die Zeichen und ihre Bedeutung zu merken; und selbst wenn Einem eine Aequivalentzahl nicht gerade gegenwärtig wäre, genügt ein Blick in eine Aequivalententabelle, um die ganze Bedeutung des Zeichens und der Formel zu verstehen.

Wenn wir die Formel

$$S\,O_3$$

betrachten, so sehen wir sogleich, dass sie eine Verbindung von einem Mischungsgewicht Schwefel und drei Mischungsgewichten Sauerstoff bedeutet; aus jeder Aequivalententafel entnehmen wir aber, dass diese Verbindung auf 16 Gewichtstheile Schwefel 24 Gewichtstheile Sauerstoff enthält. Wollen wir chemische Verbindungen zweiter Ordnung in einer Formel ausdrücken, d. h. solche, die durch Vereinigung von an und für sich schon zusammengesetzten Körpern entstanden sind, so thun wir dies, indem wir die zu einer Verbindung zweiter Ordnung vereinigten Verbindungen, durch ein Komma getrennt, nebeneinander schreiben. Ein Aequivalent der Verbindung $S\,O_3$ vereinigt sich z. B. mit einem Aequivalent Wasser zu einer sogenannten Verbindung zweiter Ordnung: dem Schwefelsäurehydrat. Wir drücken diese Verbindung aus durch die Formel

$$S\,O_3,\ H\,O$$

Formelgleichungen.

Die chemischen Formeln gestatten uns ferner, die Wirkungen der Wahlverwandtschaft, oder überhaupt chemische Zersetzungen in sehr einfacher Weise in sogenannten Formelgleichungen auszudrücken. So haben wir z. B. weiter oben bei der Erläuterung der Wahlverwandtschaft (S. 35) angegeben, dass wenn Zinnober (Schwefelquecksilber) und Eisen auf einander einwirken, sich Schwefeleisen bilde und Quecksilber frei werde. Viel kürzer wie dort drücken wir nun diesen Vorgang durch folgende Formelgleichung aus:

$$Hg\,S + Fe = Fe\,S + Hg$$

welche zugleich das Gewichtsverhältniss angibt, in welchem die Zersetzung erfolgt. Da das Aequivalent des Quecksilbers = 100, das des Schwefels = 16, so ist das Aequivalent des Zinnobers ($Hg\,S$) = 116; das des Eisens ist = 28.

Zinnober	$Hg = 100$ $S = 16$	=	$Fe = 28$ $S = 16$	Schwefeleisen
Eisen	$Fe = 28$		$Hg = 100$	Quecksilber.
	144		144	

Man erfährt also aus obiger Formelgleichung, dass z. B. auf je 116 Pfd. Zinnober, den man in Arbeit nimmt, je 100 Pfd. Quecksilber gewonnen

werden, und dass man auf je 116 Pfd. Zinnober 28 Pfd. Eisen nehmen muss, welche man als 44 Pfd. Schwefeleisen wieder erhält.

Letztgewähltes Beispiel kann in gleicher Weise dazu dienen, die grosse praktische Bedeutung der Aequivalente zu erläutern.

Praktische Wichtigkeit der Lehre von den Aequivalenten.

Bei den Darstellungen chemischer Präparate, die alle auf einfachen oder reciproken Affinitätswirkungen beruhen, gestattet uns die Theorie der Aequivalente das passendste Gewichtsverhältniss der Materialien, so wie die Ausbeute, d. h. die Menge eines Präparates, die durch einen gewissen chemischen Vorgang erhalten wird, in vorhinein zu berechnen, ein Umstand, der für die gewinnbringende Herstellung der technisch angewandten Chemikalien im chemischen Fabrikbetriebe von höchster Wichtigkeit ist. Da nämlich alle Zersetzungen und Verbindungen nur nach Aequivalenten erfolgen, so ergibt jedes andere als das richtige auf die Aequivalente fussende Gewichtsverhältniss entweder eine schlechtere Ausbeute der Verbindung, als sonst erhalten würde, oder es werden die Materialien rein verschleudert, da nur so viel zur Wirkung kommt, als den Aequivalenten entspricht. Wenn wir z. B. in obigem Beispiele statt auf 116 Pfd. Zinnober 28 Pfd. Eisen zu nehmen, nur 20 Pfd. Eisen nehmen, so erhält man aus dem Zinnober nicht alles darin enthaltene Quecksilber, d. h. 100 Pfd., sondern nur 71,4 Pfd. (28 : 100 = 20 : x = 71,4), und das übrige Quecksilber bleibt in dem unzersetzten Zinnober (23 Pfd.); nehmen wir mehr Eisen wie 28 Pfd., so kommt das plus nicht zur Wirkung, es ist rein überflüssig.

Ein in der Medicin sehr wichtiges und kostspieliges Quecksilberpräparat ist der sogenannte Calomel, eine chemische Verbindung von Quecksilber und Chlor, zusammengesetzt nach der Formel:

$$Hg_2\,Cl$$

Man erhält diese Verbindung, indem man eine andere Verbindung des Quecksilbers mit Chlor: den sogenannten Sublimat, dessen Formel

$$Hg\,Cl$$

ist, mit Quecksilber sublimirt. Indem nämlich der Sublimat noch ein Aequivalent Quecksilber aufnimmt, verwandelt er sich in Calomel. Der Vorgang wird ausgedrückt durch die Formelgleichung:

$$Hg\,Cl + Hg = Hg_2\,Cl$$

Da nun das Aequivalent des Quecksilbers = 100, und jenes des Chlors = 35,4 ist, so verwandeln sich 135,4 Gewichtstheile Sublimat durch Aufnahme von 100 Gewichtstheilen Quecksilber in 235,4 Gewichtstheile Calomel. Bei der Darstellung dieses Präparats im Grossen wird man daher nur dann mit Vortheil arbeiten können, wenn man diese Gewichtsverhältnisse sich zur Richtschnur nimmt, denn man erhält auf diese Weise die grösstmöglichste Ausbeute, und die ganze Menge der angewandten Materialien kommt zur Wirkung. Hält man dieses Verhältniss nicht ein, und nimmt z. B. auf 135,4 Pfd Sublimat nicht 100 sondern 40 Pfd. Quecksilber, so wird nur eine diesen 40 Pfd. Quecksilber entsprechende Menge von Sublimat in Calomel verwandelt, nämlich 54,2 Pfd. (100: 135,4

= 40 : x = 54,2), und die übrige Menge des Sublimats: 81,2 Pfd., bleibt unzersetzt; nehmen wir ferner auf 135,4 Pfd. Sublimat statt 100 Pfd. Quecksilber 183 Pfd. z. B., so gehen 83 Pfd. rein verloren, sie kommen nicht zur Realisation, es ist gerade so, wie wenn wir diese Menge Quecksilber weggeworfen hätten.

Diese Beispiele werden genügen, um zu zeigen, dass die Theorie der Aequivalente nicht allein für die theoretische Ausbildung der Chemie von höchster Wichtigkeit geworden ist, sondern auch eine der Hauptlehren der angewandten Chemie darstellt, und für die Praxis von eben so grosser Bedeutung ist als für die Theorie.

Die Chemie kann definirt werden als die Lehre von den Affinitätswirkungen.

Die Lehre von der Affinität, die nur gewissermassen jene von den Aequivalenten in sich schliesst, ist der Grundpfeiler unserer heutigen Chemie, wie man denn auch in der That die Chemie definiren könnte als die Lehre von den Affinitätswirkungen.

Nachstehende Tabelle enthält die Symbole, Mischungsgewichte und Namen der sogenannten Grundstoffe oder Elemente, wie und so weit sie gegenwärtig festgestellt sind.

Aequivalente der Grundstoffe.

Aequivalente der Grundstoffe. H = 1, und O = 100 angenommen.

Name.	Symbol.	H = 1.	O = 100.
Sauerstoff	O	8	100
Schwefel	S	16	200
Selen	Se	39,5	493,7
Tellur	Te	64	800,3
Stickstoff	N	14	175
Phosphor	P	31	387,5
Arsenik	As	75	937,5
Antimon	Sb	122,3	1529,2
Chlor	Cl	35,4	443,75
Brom	Br	80	1000
Jod	J	127	1587,5
Fluor	F	19	237,5
Kohlenstoff	C	6	75
Bor	B	11	137,5
Kiesel	Si	21,3	266,5
Kalium	K	39	487,5
Natrium	Na	23	287,5
Lithium	L	6,5	82,5
Baryum	Ba	68,6	857
Strontium	Sr	43,9	548,2
Calcium	Ca	20	250

Digitized by Google

Name.	Symbol.	H = 1.	O = 100.
Magnesium	Mg	12	150
Aluminium	Al	13,6	170,4
Beryllium	Be	7	87,5
Yttrium	Y	35	437,5
Terbium	T	?	?
Erbium	E	?	?
Zirconium	Z	33,5	418,9
Norium	No	?	?
Thorium	Th	59,5	743,9
Lanthan	La	46	575
Didym	D	48	600
Cerium	Ce	46	575
Mangan	Mn	27,6	344,5
Chrom	Cr	26,2	328
Uran	U	60	750
Eisen	Fe	28	350
Nickel	Ni	29	362,5
Kobalt	Co	30	375
Zink	Zn	32,5	406,6
Kadmium	Cd	56,5	700
Zinn	Sn	58	725
Titan	Ti	25	312,5
Wismuth	Bi	208	1600
Kupfer	Cu	31,7	396,6
Blei	Pb	103,6	1295
Quecksilber	Hg	100	1250
Silber	Ag	108	1350
Palladium	Pd	53	662,5
Ruthenium	Ru	52	650
Rhodium	R	52	650
Platin	Pt	99	1237,5
Iridium	Ir	98,6	1232
Gold	Au	196	2450
Osmium	Os	100	1250
Wolfram	W	92	1150
Molybdän	Mo	46	575
Vanadium	V	68,5	856,7
Tantal	Ta	68,8	860,3
Niobium	Nb	?	?
Wasserstoff	H	1	12,5

Digitized by Google

Die sogenannten Wasserstoff-Aequivalente ($H = 1$) sind gegenwärtig die gewöhnlicheren. Da der Wasserstoff der leichteste aller bekannten Körper ist, so empfahl sich gerade dadurch der Wasserstoff als Einheit, da in Folge dessen die Aequivalentzahlen klein werden und daher leicht zu handhaben sind. Wenn man vom Sauerstoff = 100 ausgeht, werden die Zahlen sehr gross, wie obige Tabelle zeigt, und sind daher unbequem zu handhaben. Der Grund für die Aufstellung des Sauerstoffs als Einheit liegt in dem Umstande, dass der Sauerstoff die zahlreichsten Verbindungen eingeht.

Ein Grund, den man für die Wasserstoffäquivalente auch wohl anführte, nämlich der, dass alle Aequivalente Multipla des Aequivalents des Wasserstoffs seien, hat sich nicht als stichhaltig gezeigt, wie obige Tabelle lehrt; es sind wohl viele Aequivalente einfach Multipla des Wasserstoffs, aber bei Weitem nicht alle.

Raumverhältnisse bei der chemischen Vereinigung von Gasen.

Gasförmige Körper verbinden sich auch nach bestimmten einfachen Raumverhältnissen.

Wenn sich gasförmige Körper mit einander vereinigen, so geschieht dies nicht nur nach unveränderlichen relativen Gewichtsmengen: nach Aequivalenten, sondern auch nach bestimmten einfachen Raum- oder Volumverhältnissen.

Bei der Vereinigung zweier Gase stehen die Volumina derselben in einfachem Zahlenverhältnisse, und auch das Volumen der durch die Vereinigung entstandenen gasförmigen Verbindung steht in einem einfachen Verhältnisse zu der Summe der Volumina der in Verbindung getretenen Gase.

Dieses Gesetz gilt für alle Gase, für die einfachen wie für die zusammengesetzten, für die permanenten wie für die coerciblen.

Das Volumen einer gasförmigen chemischen Verbindung ist entweder gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile, oder es ist in einem einfachen Verhältniss verkleinert.

Das Volumen einer durch chemische Vereinigung von Gasen entstandenen gasförmigen Verbindung ist entweder gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile, oder es ist in einem einfachen Verhältnisse verkleinert.

Beispiele werden diese allgemeinen Sätze klarer machen. Wenn sich Wasserstoffgas mit Chlorgas zu Chlorwasserstoffgas vereinigt, so vereinigen sich stets 2 Volumina Wasserstoffgas und 2 Volumina Chlorgas zu 4 Vol. Chlorwasserstoffgas, oder, was dasselbe ist, 1 Volumen Chlorwasserstoffgas entsteht aus der Vereinigung von $^1/_2$ Vol. Chlorgas und $^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas. Wenn sich ferner Stickstoffgas mit Sauerstoffgas zu Stickstoffoxydgas verbindet, so vereinigen sich stets 2 Vol. Stickstoffgas mit 2 Vol. Sauerstoffgas zu 4 Vol. Stickstoffoxyd. In diesen Fällen ist also das Volumen der Verbindung gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile. Wenn sich dagegen Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas zu Wasserdampf vereinigt, so vereinigen sich stets 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff, und das Volumen der Verbindung beträgt dann

nicht 3 Volumina, sondern nur 2 Vol. Es hat, wie man sich ausdrückt Condensation stattgefunden. In ähnlicher Weise vereinigen sich 2 Vol. Stickstoff mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Stickstoffoxydul, 2 Vol. Stickstoff mit 6 Vol. Wasserstoff zu 4 Vol. Ammoniakgas, oder was dasselbe ist, ein Volumen Ammoniakgas entsteht durch Verdichtung von $1^1/_2$ Vol. Wasserstoff und $^1/_2$ Vol. Stickstoffgas.

Im Allgemeinen ergeben sich für die Volumverhältnisse gasförmiger Verbindungen folgende Gesetzmässigkeiten:

1. Vereinigen sich zwei einfache Gase zu gleichen Volum- oder Raumtheilen, so ist das Volum der Verbindung gleich der Summe der Volumina der in Verbindung getretenen Gase.

2. Vereinigen sich zwei Gase in dem Volumverhältniss von 2 : 1, so beträgt das Volumen der Verbindung $^2/_3$ von der Summe der Volumina der Bestandtheile, d. h. 3 Volumina verdichten sich zu 2 Vol.

Die specifischen Gewichte der sich mit einander verbindenden Gase drücken zugleich die relativen Gewichtsmengen aus, in welchen sich die Gase verbinden. Die Volumina stehen sonach in nächster Beziehung zu den Aequivalenten.

Da die Gase, wie alle Körper sich nach bestimmten Gewichtsverhältnissen mit einander verbinden, so ist klar, dass die Volumina der sich verbindenden Gase den Aequivalenten entsprechen, sonach zu ihnen in Beziehung stehen müssen. Da z. B. das Wasser aus 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff besteht, sich aber dem Raume nach 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff zu Wasserdampf vereinigen, so ist klar, dass 1 Aeq. Wasserstoff 2 Vol. und 1 Aeq. Sauerstoff 1 Vol., das Aequivalent des Wassers aber 2 Vol. entspricht. Es muss sich sonach das Gewicht von 2 Vol. Wasserstoff zu dem Gewichte von 1 Vol. Sauerstoff verhalten, wie das Aequivalent des Wasserstoffs zu dem des Sauerstoffs. d. h. wie 1 : 8.

In der That drücken die specifischen Gewichte der sich mit einander verbindenden Gase zugleich die relativen Gewichtsmengen aus, in welchen sich die Gase mit einander verbinden.

Wählen wir obiges Beispiel: Das specifische Gewicht des Wasserstoffs ist = 0,0692, das des Sauerstoffs, 1,1056; da sich nun dem Volumen nach 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff zu Wasser verbinden, so vereinigen sich dem Gewichte nach $2 \times 0{,}0692 = 0{,}1384$ Wasserstoff mit 1,1056 Sauerstoff und bilden 1,244 Wasserdampf. Es verhält sich aber: 0,1384 : 1,1056 = 1 das Aequivalent des Wasserstoffs : 8, Aequivalent des Sauerstoffs.

Da ferner nach Obigem in 1,2440 Gewthln. Wasserdampf 0,1084 Wasserstoff, und 1,1056 Sauerstoff enthalten sind, so hat man in 100 Thln. Wasser folgende Gewichtsverhältnisse:

$$1{,}2440 : 0{,}1384 = 100 : x = 11{,}12 \text{ Wasserstoff}$$
$$1{,}2440 : 1{,}1056 = 100 : x = 88{,}88 \text{ Sauerstoff}$$
$$\overline{100{,}00}$$

Dies ist aber in der That die procentische Zusammensetzung des Wassers.

Diese innigen Beziehungen der Volumverhältnisse gasförmiger Verbindungen zu den Aequivalenten sind eine Hauptstütze der atomistischen Theorie.

Von den Eigenschaften der Körper, die zu ihrer Erkennung und Charakteristik dienen.

Von den Kennzeichen der Körper.

Die Körper erkennt man an ihren Eigenschaften. Um die Wiedererkennung eines einmal aufgefundenen Körpers zu ermöglichen, müssen seine charakteristischen, d. h. diejenigen seiner Eigenschaften festgestellt und beschrieben werden, durch welche er sich von anderen vorzugsweise unterscheidet. Die Ermittelung aller Eigenschaften eines Körpers ist stets die Aufgabe, die der Naturforscher sich stellt, wenn er einen solchen neuen Körper aufgefunden hat, allein zur Wiedererkennung eines schon bekannten dienen immer vorzugsweise gewisse besonders charakteristische Eigenschaften.

Chemische Kennzeichen.

Die Eigenschaften, die zur Erkennung und Charakteristik chemischer Verbindungen dienen, sind vor Allem solche, welche sich auf das chemische Verhalten und die chemische Zusammensetzung beziehen, sonach chemische. Von ihnen wird im Verlaufe dieses Werkes natürlich insbesondere die Rede sein, aber es sind auch solche, die sich auf die äussere Erscheinung, auf das physikalische Verhalten beziehen: physikalische Kennzeichen.

Physikalische Kennzeichen.

Die physikalischen Kennzeichen sind:

a. Kennzeichen der Gestalt: Krystallisation, Amorphie, Cohärenz, Structur, Spaltbarkeit, Bruch (Aussehen der Bruchflächen), Härte, Sprödigkeit, Geschmeidigkeit, Dehnbarkeit, Elasticität;
b. optische Eigenschaften: Farbe, Glanz, Durchsichtigkeit, Lichtbrechung, Lichtschein, Fluorescenz, Phosphorescenz, Dichroismus;
c. Kennzeichen der Schwere: specifisches Gewicht;
d. elektro-magnetische Eigenschaften: Leitungsfähigkeit, Stellung in der elektro-magnetischen Reihe, magnetischer Zustand;
e. organoleptische Charaktere: Geschmack, Geruch, Anfühlen (Einwirkung auf den Tastsinn);
f. solche Charaktere, die sich auf den Aggregatzustand und seine Aenderung beziehen: Flüchtigkeit, Nichtflüchtigkeit, Siedpunkt, Schmelzpunkt, Erstarrungs-, Verdichtungstemperatur.

Von einigen dieser Eigenschaften, wie vom specifischen Gewichte und von der Aenderung des Aggregatzustandes ist schon ausführlich die Rede gewesen, die Beschreibung der übrigen fällt mehr oder weniger vollständig in das Gebiet der Physik.

Es wird daher genügen, hier nur einige Verhältnisse der Gestalt ins Auge zu fassen, die für die Chemie eine hervorragende Bedeutung besitzen.

Von den Krystallen.

Krystall und Krystallisation.

Sehr viele gleichartige Körper, seien es Elemente oder chemische Verbindungen, besitzen die Fähigkeit, wenn sie aus dem flüssigen oder gasförmigen Zustand in den festen übergehen, regelmässige, bestimmten Symmetriegesetzen entsprechende Gestalten anzunehmen, die von ebenen, unter bestimmten Winkeln sich schneidenden Flächen begränzt sind.

Einen so regelmässig gestalteten Körper, der eine bestimmte geometrische Form besitzt, nennen wir einen **Krystall**.

Körper, die die Fähigkeit besitzen, regelmässige Gestalt anzunehmen, heissen **krystallisirbare** oder **krystallisationsfähige**, und den Vorgang der Ausscheidung gelöster oder feurig-flüssiger, d. h. geschmolzener Körper in regelmässigen Gestalten heissen wir **Krystallisation**.

Die Bildung von Krystallen, die Krystallisation, erfolgt zuweilen auch bei festen Körpern, die vorher nicht krystallisirt waren, also ohne Aenderung des Aggregatzustandes, am häufigsten aber beim Uebergange der Körper aus dem gasförmigen oder flüssigen Zustande in den festen. Dieser Uebergang gasförmiger Körper oder flüssiger in den festen Zustand kann aber durch alle diejenigen Momente bewirkt werden, die auf den Aggregatzustand verdichtend wirken, sonach durch Erniedrigung der Temperatur und erhöhten Druck. Dies gilt namentlich von den coërcibleu Gasen, den Dämpfen, und geschmolzenen festen Körpern. Wenn ein fester Körper durch Hitze in Dampf verwandelt ist, und der Dampf wird abgekühlt, so verdichten sich die Dämpfe zu dem ursprünglichen festen Körper, und wenn derselbe krystallisirbar ist, in Krystallen. In gleicher Weise erhalten wir Krystalle, wenn ein geschmolzener, d. h. durch Hitze flüssig gewordener Körper durch Abkühlung allmählich wieder erstarrt.

Wenn dagegen der krystallisirbare Körper dadurch flüssig geworden ist, dass man ihn in einem Lösungsmittel, z. B. in Wasser, gelöst hat, so erfolgt die Ausscheidung, d. h. die Krystallisation, erst, wenn man die Ursache seines flüssigen Zustandes: das Lösungsmittel entfernt. Dies geschieht, wenn das Lösungsmittel flüchtig ist, durch Verdampfen. War es vorzugsweise die Wärme, welche den festen Körper in grösserer Menge in einer Flüssigkeit löslich machte, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung gewöhnlich ein Theil des festen Körpers in Krystallen aus, den derselbe bei der erniedrigten Temperatur nicht mehr aufgelöst halten kann. War dagegen die Lösung ohne Mithülfe von Wärme bereitet worden, so erfolgt die Ausscheidung erst, wenn soviel des Lösungsmittels durch Verdampfen entfernt ist, dass das noch zurückbleibende nicht mehr hinreicht, um die ganze Menge des Körpers gelöst zu erhalten.

Auch dadurch endlich kann man die Ausscheidung eines festen Körpers aus seiner Auflösung bewirken, dass man das Lösungsmittel durch einen an-

deren Stoff entzieht. Gyps z. B. in Wasser aufgelöst, scheidet sich in Krystallen aus, wenn man der Lösung Weingeist zusetzt, in dem der Gyps unlöslich ist, und der das Lösungsmittel: das Wasser, entzieht.

Mutterlauge und Decrepitationswasser.

Wenn ein Theil eines festen, in einer Flüssigkeit gelöst gewesenen Körpers aus selber zum Theil oder ganz herauskrystallisirt, so bleibt eine Flüssigkeit zurück, die die Mutterlauge genannt wird. Aus dieser kann, wenn nicht die ganze Menge des Körpers auskrystallisirt ist, durch weiteres Verdunsten eine abermalige Krystallisation, unter Umständen eine dritte u. s. w., erhalten werden. Von dieser Flüssigkeit, der Mutterlauge, werden aber häufig, namentlich wenn das Krystallisiren rasch erfolgt, in den Krystallen selbst veränderliche Mengen eingeschlossen; dieses in den Krystallen mechanisch eingeschlossene Wasser heisst Zerknisterungs- oder Decrepitationswasser, und ist Ursache, dass derartige Krystalle beim Erhitzen zerknistern oder decrepitiren, d. h. durch die sich entwickelnden Wasserdämpfe zersprengt werden.

Eine allgemeine Regel bei der Krystallisation ist es, dass, je langsamer dieselbe stattfindet, je langsamer der flüssig gemachte Stoff in den festen Aggregatzustand zurückkehrt, und je ruhiger die Flüssigkeit steht, desto grössere und deutlichere Krystalle sich bilden. Je schneller man dagegen erkaltet, oder das Lösungsmittel entzieht, und je mehr die Flüssigkeit bewegt wird, desto mehr aber undeutlichere und kleinere bilden sich: gestörte Krystallisation.

Gestörte Krystallisation.

Jede Krystallbildung ist mit Wärmeentwickelung verbunden, in einzelnen Fällen auch mit Lichtentwickelung.

Die bei chemischen Grundstoffen und Verbindungen beobachteten Krystallformen sind ausserordentlich mannigfaltig, sie gehen in die Tausende. Alle diese Formen aber lassen sich auf wenige Grundformen und Gruppen, auf sogenannte Krystallsysteme, zurückführen, deren nähere Entwickelung den Gegenstand der Krystallographie ausmacht.

Krystallsysteme.

Das gegenwärtig so ziemlich allgemein angenommene System fasst sämmtliche Krystallformen in sechs Hauptgruppen oder Krystallsysteme zusammen, indem es dabei von dem Verhältnisse der Lineardimensionen der Krystalle, der Axen, ausgeht. In jeder Gruppe lassen sich nach diesen Principien alle Formen auf gewisse Grundgestalten zurückführen. Die Krystalle werden begrenzt von Ebenen oder Flächen. Durch die Vereinigung zweier Flächen unter einem Winkel entsteht eine Kante, durch Zusammentreten von drei oder mehreren Flächen in einem Punkte entsteht eine Ecke. Unter Axen versteht man bei Krystallen die geraden Linien, welche man sich von einer Ecke oder von der Mitte einer Fläche oder Kante durch den Krystallmittelpunkt nach den gegenüberstehenden gleichnamigen Theilen gezogen denkt.

In dem Mittelpunkt des Krystalles schneiden sich sämmtliche Axen unter rechten oder schiefen Winkeln. Hierauf, sowie auf der verschiedenen

Digitized by Google

Länge der Axen beruht die Aufstellung der verschiedenen Krystallsysteme. Man unterscheidet zwischen Haupt- und Nebenaxen. Hauptaxe nennt man gewöhnlich diejenige, die keine analoge im Axensysteme hat. Sie ist meist auch die längste.

Die aus diesen Verhältnissen abgeleiteten sechs Krystallsysteme sind folgende:

I. System. Reguläres, tesserales, tessulares System.

Die Formen dieses Systems sind charakterisirt durch drei gleiche, auf einander senkrechte Axen. Grundformen: reguläres Octaëder, Würfel.

II. System. Quadratisches, pyramidales, tetragonales System.

Drei auf einander senkrechte Axen, von denen aber nur zwei unter einander gleich sind, während die dritte diesen beiden ungleich ist. Grundformen: Quadratoctaëder, Prismen mit quadratischer Basis.

III. System. Rhomboëdrisches, hexagonales System.

Vier Axen, von denen drei einander gleich sind und sich unter Winkeln von 60° schneiden; die vierte Axe ist verschiedener Art und steht senkrecht auf den drei anderen. Grundformen: Hexagonaldodekaëder, Rhomboëder oder Hemidodekaëder.

IV. System. Rhombisches, orthotypes System.

Drei rechtwinklige Axen, die alle drei unter sich ungleich und von verschiedener Art sind. Die Hauptaxe ist daher willkürlich. Grundformen: Orthorhombisches Octaëder, verticale und horizontale Prismen.

V. System. Monoklinoëdrisches, hemiorthotypes System.

Drei ungleiche Axen, von denen eine rechtwinklig auf den beiden anderen steht, während zwei schief gegeneinander stehen. Grundformen: Klinorhombisches Octaëder, monoklinoëdrische Pyramide, schiefes rhombisches Prisma.

VI. System. Triklinoëdrisches, anorthotypes System.

Drei ungleiche und schiefe Axen. Keine Axe steht senkrecht auf der anderen. Grundformen: Klinorhomboidisches Octaëder, schiefe rhomboidische Säule.

Die nähere Beschreibung, Entwickelung und mathematische Begründung der Krystallsysteme ist in den Hand- und Lehrbüchern der Krystallographie nachzusehen.

Wichtigkeit der Krystallographie und der Krystallformen für den Chemiker.

Die Krystallographie ist eine für die Mineralogie unentbehrliche Hülfswissenschaft, sie ist aber auch für die Chemie in hohem Grade wichtig, da die Krystallform keine zufällige, sondern eine wesentliche Eigenschaft der Körper ist und zu ihrer Zusammensetzung in nächster Beziehung steht. Wir bemerken nämlich, dass eine und dieselbe Substanz unter gleichen Umständen bei der jedesmaligen Krystallisation eine gleiche Krystallform annimmt, so dass die letztere als ein sehr wichtiges Kennzeichen zur Charakterisirung der Körper und als ein Mittel erscheint, sie von einander zu unterscheiden.

Ein und derselbe Körper krystallisirt gewöhnlich in bestimmten Krystallformen, die alle demselben Systeme entsprechen.

Ein und derselbe Körper kann zwar unter ungleichen Umständen in verschiedenen Krystallformen krystallisiren, allein diese verschiedenen Formen gehören dann einem und demselben Krystallsysteme an, und lassen sich von gemeinschaftlichen Grundformen ableiten. So krystallisirt der Bleiglanz in mehr wie zehn Krystallformen, welche aber alle dem I., dem tesseralen Systeme angehören und auf die Grundformen dieses Systems, auf den Würfel und das reguläre Octaëder zurückzuführen sind. Beim Kalkspath kommen sogar mehrere hundert verschiedene Krystallformen vor, deren Grundform aber immer ein stumpfes Rhomboëder des hexagonalen (III.) Systems ist.

Diese Regel erleidet jedoch gewisse Ausnahmen, indem einige Körper unter gewissen Umständen in verschiedenen Krystallsystemen zu krystallisiren fähig sind (s. unten).

Die Bestimmung der Krystallform eines Körpers ist ein sehr wesentliches Moment seiner Beschreibung. Dieselbe bietet aber zuweilen nicht geringe Schwierigkeiten dar. Bei den irregulären Systemen sind das Unterscheidende grössere oder geringere Winkelverschiedenheiten der Krystalle, und insofern sind Winkelmessungen zur Constatirung der Identität der Krystallform zuweilen unerlässlich.

Die genaue Bestimmung der Krystallform durch Winkelmessungen geschieht mittelst eigener Instrumente, der sogenannten Goniometer.

Heteromorphie. Polymorphie.

Heteromorphie.

Unter dieser Bezeichnung versteht man die oben bereits angedeutete Eigenschaft gewisser Körper, unter Umständen in Formen zu krystallisiren, die sich nicht von einem Krystallsystem ableiten lassen, sondern verschiedenen Krystallsystemen angehören. Solche Körper nennt man heteromorphe oder polymorphe.

Dimorphie.

Dimorph nennt man einen Körper, der in Formen krystallisiren kann, die zwei verschiedenen Krystallsystemen angehören, trimorph einen solchen, der in drei Krystallsystemen krystallisirt. So ist der Schwefel dimorph, er krystallisirt in Formen, welche dem V. Krystall-

systeme, und in solchen, welche dem IV. angehören. So ist der kohlensaure Kalk dimorph, das schwefelsaure Nickeloxydul aber ist trimorph; es erscheint in rhombischen, tetragonalen und monoklinoëdrischen Krystallformen.

Die Heteromorphie ist eine Ausnahme von der Regel, wonach die Körper auf ein Krystallsystem reducirbare Formen zeigen. Diese Ausnahme findet aber immer nur dann statt, wenn die Verhältnisse, unter welchen die Krystallisation erfolgt, verschiedene sind, wenn z. B. die Temperaturen, die Lösungsmittel u. s. w. andere sind.

Die Heteromorphie findet nur dann statt, wenn die Umstände, unter welchen die Krystallisation erfolgt, verschiedene sind.

Woher die Erscheinung der Heteromorphie kommt, ist noch nicht ausgemittelt. Einen hervorragenden Einfluss scheint dabei die Temperatur auszuüben.

Isomorphie.

Isomorphie.

Sowie es Fälle gibt, wo ein und derselbe Körper in verschiedenen Krystallsystemen zu krystallisiren vermag, so gibt es auch solche, wo verschiedene Körper nicht allein in gleichen Krystallsystemen, sondern auch in nahezu oder absolut gleichen Krystallformen krystallisiren.

Man versteht darunter die Eigenschaft chemisch-differenter Körper, in gleichen Krystallformen zu krystallisiren.

Solche Körper, welche die Eigenschaft zeigen, in gleichen oder so nahe übereinstimmenden Krystallformen desselben Systems zu krystallisiren, dass die Unterschiede in den absoluten Werthen ihrer Winkel ausserordentlich gering sind, nennt man isomorph, und die Erscheinung selbst Isomorphie.

Ein näheres Studium dieser Erscheinung hat ergeben, dass zusammengesetzte Körper, d. h. chemische Verbindungen, welche isomorph sind, auch eine analoge chemische Zusammensetzung besitzen, aus einer gleichen Aequivalentenzahl in gleicher Weise verbundener Bestandtheile bestehen, und sonach die Krystallform in einer sehr innigen Beziehung zur chemischen Zusammensetzung stehe. Sie erscheint aber weniger abhängig von der chemischen Natur, als vielmehr von der Anzahl der Aequivalente, und der relativen Stellung, Gruppirung der Bestandheile.

Einem gleichen Typus der Zusammensetzung entspricht gleiche Krystallform.

Es hat sich ferner ergeben, dass solche Substanzen von verschiedener chemischer Natur, aber analoger correspondirender Zusammensetzung, Stoffe, welche eine gleiche Anzahl in gleicher Weise verbundener Aequivalente ihrer Bestandtheile enthalten und gleiche Krystallform besitzen, sich auch in Verbindungen gegenseitig vertreten, ersetzen, austauschen können, ohne dass die Krystallform der Verbindung dadurch eine andere wird.

So ist z. B. die Zusammensetzung des Alauns folgende:

$$Al_2O_3, 3SO_3 + KO, SO_3 + 24HO;$$

er besteht aus einer Verbindung von Thonerde, Al_2O_3 mit Schwefelsäure, SO_3, und Kaliumoxyd, KO mit Schwefelsäure, und 24 Aeq. sogenanntem Krystallwasser.

Der Thonerde, $Al_2 O_3$ sind aber isomorph:

Eisenoxyd $Fe_2 O_3$,
Chromoxyd $Cr_2 O_3$,
Manganoxyd $Mn_2 O_3$;

wie man sieht, Verbindungen, die genau denselben Typus der Zusammensetzung, gleichviel Aequivalente ihrer Bestandtheile in gleicher Weise vereinigt enthalten. Alle diese Verbindungen können die Thonerde im Alaun vertreten oder ersetzen, ohne dass die Krystallform derselben sich ändert, und die Verbindungen.

$$Fe_2 O_3, 3 SO_3 + KO, SO_3 + 24 HO = \text{Eisenalaun},$$
$$Cr_2 O_3, 3 SO_3 + KO, SO_3 + 24 HO = \text{Chromalaun},$$
$$Mn_2 O_3, 3 SO_3 + KO, SO_3 + 24 HO = \text{Manganalaun},$$

zeigen genau dieselben Krystallformen, wie der gewöhnliche Alaun.

Isomorphe Körper vermögen sich in Verbindungen Aequivalent für Aequivalent zu vertreten ohne Aenderung der Krystallform.

Zum Begriff der Isomorphie genügt sonach nicht die übereinstimmende Krystallform verschiedener Körper, sondern es gehört dazu auch das Vermögen derselben, sich gegenseitig zu vertreten, zu ersetzen in Verbindungen, deren Krystallform dadurch sich nicht ändert. Die Isomorphie, deren Gesetzmässigkeit zunächst von Mitscherlich begründet wurde, ist für die theoretische Entwickelung der Chemie von höchster Wichtigkeit geworden, und eine Hauptstütze der atomistischen Theorie. Die allgemeinen Beziehungen derselben werden daher auch am Schlusse des Werkes näher erörtert werden.

Die Isomorphie ist eine Hauptstütze der atomistischen Theorie.

Amorphie.

Amorphie.

Unter Amorphie oder Amorphismus versteht man denjenigen Zustand fester Körper, in welchem ihnen nicht nur die äussere Krystallform abgeht, sondern auch bis auf ihre kleinsten wahrnehmbaren Theilchen jede regelmässige krystallische Gestaltung und Textur. Es gibt nämlich Körper, die, obgleich auf den ersten Blick ohne bestimmte regelmässige Form, bei näherer, unter Umständen mittelst des Mikroskopes stattfindender Betrachtung ihrer kleinsten Theile sich aus ganz kleinen, oft nur unvollkommen ausgebildeten Kryställchen bestehend erweisen, die ein scheinbar formloses Aggregat bilden, und an den Bruchflächen ein körniges Aussehen veranlassen. Bei anderen dagegen lässt sich auch mittelst der stärksten Vergrösserung keine irgendwie regelmässige Gestaltung ihrer kleinsten Theile nachweisen; solche Substanzen zeigen keinen körnigen, sondern einen sogenannten muschligen Bruch, keine Spaltbarkeit nach bestimmten Richtungen, keine doppelte Strahlenbrechung. Man nennt sie amorph.

Je nach Umständen ist ein und derselbe Körper bald krystallisirt, und bald amorph, so dass die Amorphie keine ausschliessende Eigen-

Digitized by Google

thümlichkeit der Körper ist, doch haben gewisse Substanzen eine grössere Neigung zur Krystallisation, und andere zum amorphen Zustande. Wieder andere kennt man nur in einem von diesen Zuständen. So kennt man den Kohlenstoff in krystallisirtem und amorphem Zustande, ebenso den Schwefel, den Phosphor, die arsenige Säure und andere Körper, während das Gummi z. B. nur amorph bekannt ist.

Ein und derselbe Körper kann unter Umständen bald amorph, bald krystallisirt sein.

Der amorphe Zustand der Körper kann durch Schmelzung, Abdampfen der Lösung und Fällung hervorgerufen werden. Alle Körper, die nach dem Schmelzen amorph erstarren, zeigen einen zähen Fluss und bleiben nach dem Erkalten gewöhnlich durchsichtig und glasartig, während sie, wenn sie beim Erstarren krystallinische Textur annehmen, beim Erkalten trübe und undurchsichtig werden. Sehr merkwürdig ist es, dass gewisse amorphe Substanzen zuweilen von selbst, ohne alles Zuthun, allmählich in den krystallisirten Zustand übergehen. Auch hierbei bemerkt man mitunter ein Undurchsichtigwerden des vorher durchsichtigen Körpers.

Allotropie.

Allotropie

Allotropie nennt man die bisher noch vollkommen unerklärte Eigenthümlichkeit gewisser Elemente, in verschiedenen Zuständen ganz abweichende Eigenschaften zu zeigen, so dass, wenn man von dem inneren Wesen absieht, sie als ganz verschiedene Körper erscheinen. So zeigt der Kohlenstoff die Erscheinung der Allotropie; das einemal tritt er als Diamant, das anderemal als gewöhnliche Kohle auf. Die Eigenschaften dieser allotropischen Modificationen sind so verschieden, dass man nur aus der vollkommenen Identität der Verbindungen, welche sie eingehen, erkennt, dass sie beide dem inneren Wesen nach Kohlenstoff sind. Ein ähnliches Beispiel von Allotropie bietet der Phosphor dar.

Von den Begriffen der Isomerie, Metamerie und Polymerie wird im zweiten Bande die Rede sein.

Specifische Wärme.

Sowie die verschiedenen Körper in ihrem Vermögen, die Wärme zu leiten und fortzupflanzen oder abzugeben, sehr grosse Verschiedenheiten zeigen, so bedürfen sie auch, um sich um gleiche Temperaturunterschiede, natürlich ein gleiches Gewicht derselben vorausgesetzt, zu erwärmen, sehr verschiedener Wärmemengen. Um z. B. ein Kilogramm Wasser von 0° bis auf 100° zu erwärmen, brauche ich eine viel grössere Wärmemenge, als diejenige, welche nöthig ist, um 1 Kilogramm Quecksilber von 0° auf 100° zu erwärmen.

Die relativen Wärmemengen nun, welche erfordert werden, um eine bestimmte Gewichtseinheit der verschiedenen Körper (1 Kilogr. — 1 Grm. etc.) um 1 Temperaturgrad, oder von 0° auf 100° u. s. w. zu erwärmen,

nennt man ihre specifische Wärme oder Wärmecapacität. Gewöhnlich setzt man die specifische Wärme eines Kilogramm Wassers = 1, d. h. man versteht darunter als Einheit diejenige Wärme, welche 1 Kilogramm Wasser nöthig hat, um von 0 auf 1° erwärmt zu werden. Wenn ich daher sage, die specifische Wärme des Eisens sei 0,111, so heisst das, wenn 1 Kilogr. Wasser um von 0° auf 1° erwärmt zu werden eine Wärmemenge = 1 braucht, so ist diese Wärmemenge beim Eisen nur 0,111, das ist sonach 10 mal so gering. Hieraus folgt die Bedeutung aller ähnlichen Angaben von selbst. Z. B. specifische Wärme des Quecksilbers 0,033, des Schwefels 0,234 u. s. w.

Die specifische Wärme der Körper steht in einer sehr merkwürdigen Beziehung zu ihren Aequivalenten, auf die am Schlusse des Werkes hingewiesen wird.

Digitized by Google

Erster Theil.

Metalloide.

Die Elemente theilt man gewöhnlich in zwei Gruppen ein, von welchen die eine die Metalloide oder Ametalle, die andere die Metalle umfasst. Eintheilung der Grundstoffe in Metalloide und Metalle.

Zu den ersteren zählt man alle diejenigen Grundstoffe, welchen die charakteristischen Merkmale der Metalle abgehen. Die vorzugsweise charakteristischen Merkmale der Metalle aber sind: ein eigenthümlicher Glanz (Metallglanz), wie ihn z. B. Silber und Gold zeigen, Undurchsichtigkeit, und die Fähigkeit, Wärme und Elektricität gut zu leiten.

Zu den Metalloiden oder Ametallen (von α privativ.) zählen wir folgende Grundstoffe:

Sauerstoff	Chlor
Wasserstoff	Brom
Stickstoff	Jod
Schwefel	Fluor
Selen	Kohlenstoff
Tellur	Bor
Phosphor	Silicium.

Die Eintheilung in Metalloide und Metalle ist nur durch gewisse Zweckmässigkeitsgründe gerechtfertigt, und keine streng wissenschaftliche, weil scharfe Unterschiede zwischen beiden Gruppen keineswegs überall bestehen, vielmehr einzelne Grundstoffe vermöge ihrer Eigenschaften ebenso gut zu den Metalloiden gezählt werden können, wie zu den Metallen.

Sauerstoff. *Oxygenium.*

Sauerstoff.

Symbol O. Aeq. 8 (H = 1.). Specif. Gewicht = 1,1056 (atmosph. Luft = 1). Absol. Gewicht 1000 CC. bei 0° und 760 Mm. Luftdruck wiegen 1,43028 Grm.

Der Sauerstoff ist ein luftförmiger Körper, d. h. ein Gas, und zwar ein permanentes Gas, ein solches, welches bisher noch nicht flüssig oder fest gemacht, verdichtet werden konnte. Die äusseren Eigenschaften des Sauerstoffs sind von denen der uns umgebenden atmosphärischen Luft wenig verschieden. So wie letztere, ist er vollkommen durchsichtig, Eigenschaften desselben.

Permanentes farb-, geruch- und geschmackloses Gas.

farblos, geruchlos, geschmacklos; dagegen besitzt er ein etwas höheres specifisches Gewicht wie diese; denn setzen wir das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft = 1, so ist jenes des Sauerstoffs 1,1056. Auch sein Lichtbrechungsvermögen ist geringer als das der atmosphärischen Luft, und verhält sich zur Strahlenbrechung der letzteren wie 0,86161 zu 1.

Stellen wir eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Flasche neben eine solche, welche Sauerstoff enthält, und neben diese eine leere, d. h. luftleer gepumpte, so können wir durch unsere äusseren Sinne keinerlei Unterschied wahrnehmen, da eben diese beiden Gase durch die Abwesenheit derjenigen Eigenschaften ausgezeichnet sind, welche auf unsere äusseren Sinne wirken. Davon, dass zwei dieser Flaschen Gase enthalten, sonach nicht im eigentlichen Sinne leer sind, können wir uns leicht überzeugen. Bringen wir nämlich den Inhalt dieser Flaschen in ein Medium, welches nicht gasförmig, sondern flüssig ist und die fraglichen Gase nicht aufzulösen vermag; öffnen wir z. B. die Flaschen unter Wasser oder Quecksilber, so sehen wir in dem Maasse, als die Flüssigkeit in die Flaschen eintritt, daraus die Gase in Gestalt von sogenannten Luftblasen entweichen, während, wenn wir die luftleergepumpte Flasche unter einer Flüssigkeit öffnen, letztere sogleich mit Gewalt in die Flasche stürzt, und ohne dass daraus irgend etwas entweicht. Farblose Gase können wir daher erst dann sehen, wenn sie sich in Medien befinden, die nicht ebenfalls farblos und gasförmig, wie die atmosphärische Luft sind.

Brennbare Körper brennen darin mit erhöhtem Glanze, in kürzerer Zeit und mit stärkerer Wärmeentwickelung.

So wenig sich der Sauerstoff von der atmosphärischen Luft durch seine äusseren Charaktere unterscheidet, so leicht ist es, ihn von dieser und von anderen Gasen durch sein Verhalten zu brennenden Körpern zu unterscheiden. Brennbare Körper verbrennen nämlich darin viel rascher, d. h. in kürzerer Zeit, mit viel glänzenderer Lichterscheinung und mit viel bedeutenderer Wärmeentwickelung, wie in atmosphärischer Luft. Wenn man in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche einen brennenden Holzspahn bringt, so geht die Verbrennung sogleich mit viel höherem Glanze als in der Luft von Statten, und der Spahn wird sehr rasch verzehrt. Zieht man den Spahn wieder heraus und bläst ihn aus, jedoch so, dass er an einer Stelle zu glimmen fortfährt, und bringt ihn dann wieder in die Flasche, so entflammt er sich darin von selbst wieder. Aehnlich verhält sich ein Kerzchen, welches man angezündet an einem am Ende umgebogenen Drahte in die Flasche senkt; es verbrennt mit glänzendem Lichte und wird sehr rasch verzehrt. Bläst man es aus und führt es dann rasch wieder in die Flasche ein, so entflammt es sich ebenfalls von selbst wieder. Jedermann kennt die charakteristische, an jedem angezündeten Schwefelfaden zu beobachtende blassblaue Flamme des brennenden Schwefels. Zündet man aber etwas Schwefel an, der sich in einem eisernen, an einem langen Stiele befestigten Löffelchen befindet, und senkt man das Löffelchen in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche, so verbrennt der Schwefel sehr rasch mit einer sehr schönen lasurblauen Flamme.

Digitized by Google

Glimmender Zunder, glimmende Kohle verbrennen im Sauerstoffe mit lebhafter Lichtentwickelung; brennender Phosphor mit einem Lichte, das dem der Sonne am nächsten kommt. So wie die zu Beispielen gewählten Körper verhalten sich alle übrigen, welche in der Luft brennen; alle brennen im Sauerstoff rascher, glänzender und mit stärkerer Wärmeentwickelung.

Auch Eisen verbrennt darin unter lebhaftem Funkensprühen.

Im Sauerstoff brennen aber auch Körper, welche in der Luft entweder nicht, oder nur bei sehr hoher Temperatur brennen. So z. B. Eisen. Wir können einen Eisendraht so lange wir wollen in eine Flamme halten und er wird nicht verbrennen, höchstens wird er glühend; wenn wir aber einen spiralförmig gewundenen Eisendraht oder eine Uhrstahlfeder gehörig erhitzt in eine Flasche mit Sauerstoffgas bringen, so beginnt alsbald das Eisen mit sehr glänzender Lichterscheinung und unter sehr lebhaftem Funkensprühen zu verbrennen, indem das Ende des Drahtes oder der Stahlfeder zu einer glühenden Kugel schmilzt, die, wenn sie zu schwer wird, abfällt, während nun der übrige Draht fortfährt, weiter zu brennen u. s. f. —

es ist respirabel.

Das Sauerstoffgas ist athembar, d. h. es kann ohne augenblicklichen Nachtheil eingeathmet werden. Bringt man kleine Thiere in mit Sauerstoff gefüllte Räume, so sollen sie darin viermal längere Zeit athmen können, wie in gleich grossen mit atmosphärischer Luft gefüllten Räumen. Deshalb wurde der Sauerstoff früher auch wohl Lebensluft genannt. Das Blut solcher Thiere findet man viel heller roth gefärbt, und ihre Respirationsorgane in einem entzündlichen Zustande. Sauerstoff ertheilt überhaupt dem Blute, auch wenn er damit geschüttelt wird, eine hellere Farbe.

in Wasser kaum löslich.

In Wasser ist der Sauerstoff sehr wenig löslich, und kann daher auch über Wasser aufgefangen und aufbewahrt werden.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Sauerstoff ist der verbreitetste unter den Grundstoffen auf der Erde und macht ungefähr $^1/_3$ des Gewichtes der Erde aus. Im freien, d. h. unverbundenen Zustande findet er sich in der Natur nur in der atmosphärischen Luft, in der dem Gewichte nach 23 Proc. Sauerstoff enthalten sind. An andere Grundstoffe chemisch gebunden, ist er ein Bestandtheil aller Mineralien und Gebirgsarten und der meisten Thier- und Pflanzenstoffe.

Darstellung

Darstellung. Um den Sauerstoff in reinem Zustande zu gewinnen, kann man mehrere Wege einschlagen, die aber alle darauf hinauslaufen, dass man gewissen Verbindungen des Sauerstoffs den letzteren durch Mittel entzieht, durch welche seine Affinität zu den an ihn gebundenen Elementen aufgehoben, überwunden wird.

aus Quecksilberoxyd.

1. So erhält man reines Sauerstoffgas durch Glühen von rothem Quecksilberoxyd, welches dabei geradeauf in Quecksilber und Sauerstoff, seine beiden Bestandtheile, zerfällt.

Aus Braunstein.

2. In reichlicherer Menge und weniger kostspielig erhält man Sauerstoff durch Glühen von Braunstein, einem in der Natur ziemlich häufig vorkommenden Minerale, welches eine Verbindung des Sauerstoffs mit einem Mangan genannten Metalle darstellt. In der Glühhitze gibt die-

Digitized by Google

ses Mineral einen Theil seines Sauerstoffs aus, während ein anderer Theil an das Mangan gebunden bleibt. Man erhält daher nicht allen im Braunstein enthaltenen Sauerstoff, und überdies ist das auf diesem Wege dargestellte Sauerstoffgas auch nicht vollkommen rein, sondern enthält etwas eines fremden Gases, welches wir später unter dem Namen Kohlensäure näher kennen lernen werden, und welches davon herrührt, dass der Braunstein gewöhnlich mehr oder weniger mit einem Gesteine gemengt ist, welches beim Glühen Kohlensäure entwickelt. Auch durch Erhitzen von Braunstein mit Schwefelsäure kann man Sauerstoff erhalten.

Aus chlorsaurem Kali.

3. Sehr rein und in grosser Menge erhält man das Sauerstoffgas durch Erhitzen von chlorsaurem Kali, einer Substanz, welche aus Sauerstoff, Chlor und Kalium besteht. Durch Erhitzen verliert dieser Körper allen in ihm enthaltenen Sauerstoff, dem Gewichte nach 39,16 Proc., und es bleibt eine Verbindung von Chlor und Kalium im Rückstande.

Aus chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Endlich erhält man auch noch Sauerstoffgas durch Erhitzen von chromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure, und durch Erhitzen von Salpeter.

Verhalten zu anderen Elementen.

Der Sauerstoff vermag sich mit allen Elementen, das Fluor ausgenommen, zu verbinden. Manche Elemente verbinden sich mit ihm schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei den meisten erfolgt aber die chemische Vereinigung erst in höherer Temperatur. Den Vorgang der Vereinigung der Körper mit Sauerstoff nennt man Oxydation, einen mit Sauerstoff verbundenen Körper oxydirt, jede Sauerstoffverbindung aber ein Oxyd. Manche Körper vermögen sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen zu verbinden; so das Mangan, welches sich in fünf Verhältnissen mit Sauerstoff zu verbinden vermag, und so noch viele andere. Die verschiedenen Verbindungsverhältnisse eines Körpers mit Sauerstoff nennt man seine Oxydationsstufen.

Oxydation.

Oxydationsstufen.

Verbrennung.

Der Act der chemischen Vereinigung vieler Körper mit Sauerstoff ist von Licht und Wärmeentwickelung, d. h. von Feuererscheinung, begleitet, und heisst dann Verbrennung. Das, was wir im gewöhnlichen Leben Verbrennung nennen, ist die chemische Vereinigung des in der atmosphärischen Luft enthaltenen Sauerstoffs mit den Elementen des Brennmaterials. Verbrennung in der Luft und im Sauerstoffgase ist daher Oxydation unter Licht- und Wärmeentwickelung. Die Verbrennung ist daher keineswegs, wie der Laie häufig meint, Vernichtung, sondern, indem ein Körper verbrennt, nimmt er sogar an Gewicht zu, und zwar um so viel, als er dabei Sauerstoff aufnimmt. Wenn ein Stück Phosphor in Sauerstoffgas verbrannt wird, so bildet sich eine weisse, schneeähnliche Masse, eben das Verbrennungsproduct des Phosphors, die Verbindung desselben mit Sauerstoff, welche den Namen Phosphorsäure führt. Hat man das Stück Phosphor vor der Verbrennung genau gewogen, und man sammelt die durch die Verbrennung gebildete Phosphorsäure und wägt sie ebenfalls, so findet man, dass die Phosphorsäure mehr wiegt, als der

und Verbrennungstheorie.

Digitized by Google

Phosphor gewogen hatte; zugleich ist aber von dem Sauerstoffe, in welchem die Verbrennung stattfand, ein Theil verschwunden. Das Gewicht des verschwundenen Sauerstoffs ist aber genau gleich der Gewichtszunahme, welche die Phosphorsäure gegenüber dem verbrannten Phosphor zeigt. Auf gleiche Weise kann man finden, dass, wenn Eisendraht in Sauerstoffgas verbrannt wird, das Gewicht der dabei abschmelzenden schwarzgrauen Kugeln, des Eisenoxydes, gleich ist dem Gewichte des Drahtes und des verschwundenen Sauerstoffgases zusammengenommen. Wenn das Factum, dass jeder Körper durch die Verbrennung an Gewicht zunimmt, bei den gewöhnlichen, dem Laien geläufigen Verbrennungen, der Verbrennung des Oeles in unseren Lampen, des Talges und Wachses in unseren Kerzen, des Holzes im Ofen, oder einer Cigarre, nicht deutlich wird, so rührt dies einfach davon her, weil die durch die Vereinigung des Sauerstoffs mit den Elementen des Oeles, Talges, Holzes, der Cigarre etc. gebildeten Producte, die Verbrennungsproducte, alle gasförmig sind, und in die Luft, von der sie sich durch ihr äusseres Ansehen wenig unterscheiden, entweichen. Bringt man Vorrichtungen an, mittelst derer die gasförmigen Verbrennungsproducte unserer Brennmaterialien genau gesammelt und gewogen werden können, so findet man auch hier, dass die Verbrennungsproducte dem Gewichte nach so viel betragen, wie das Gewicht der brennbaren Bestandtheile der Brennmaterialien und das Gewicht des dabei aus der Luft verschwundenen Sauerstoffs zusammengenommen.

Damit ein Körper sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwickelung chemisch vereinige, d. h. verbrenne, muss er in der Regel bis zu einem gewissen Grade erhitzt werden. Der Grad dieser Erhitzung: die Entzündungstemperatur, ist bei den verschiedenen Körpern ein sehr verschiedener, und ebenso ist bei den verschiedenen Körpern auch die Temperatur, die Hitze, sehr verschieden, die in Folge der Verbrennung entsteht: Verbrennungstemperatur. Letztere ist im Allgemeinen viel höher, wie die Entzündungstemperatur.

Entzündungs- und Verbrennungstemperatur

Die Verbrennung in der atmosphärischen Luft ist nach dem Obigen von der im Sauerstoffgase im Wesentlichen nicht verschieden, nur ist im letzteren der Vorgang ein beschleunigter, die Lichtentwickelung glänzender und die Wärmeentwickelung stärker. Der Grund hievon ist, weil die atmosphärische Luft kein reines Sauerstoffgas, sondern ein Gemenge von Sauerstoff und einem Gase ist, welches die Verbrennung nicht unterhält und daher gewissermaassen als Verdünnungsmittel des Sauerstoffs wirkt, seine Einwirkung mässigt.

Wenn man sagt: Verbrennung ist Oxydation unter Licht- und Wärmeentwickelung, so bezieht sich das nur auf die Verbrennung im Sauerstoffgase und in der atmosphärischen Luft. Im weiteren Sinne ist Verbrennung: jede unter Licht- und Wärmeentwickelung vor sich gehende chemische Vereinigung zweier Körper überhaupt. Der Sauerstoff hat nämlich wohl vorzugsweise, aber nicht aus-

Digitized by Google

schliesslich die Eigenschaft, sich mit anderen Körpern unter Licht- und Wärmeentwickelung zu vereinigen.

Wie nicht jede Verbrennung Oxydation ist, so ist auch nicht jede Oxydation Verbrennung. Die Vereinigung der Körper mit Sauerstoff erfolgt nämlich nicht immer unter bemerkbarer Licht- und Wärmeentwickelung, und ein und derselbe Körper kann sich damit bald unter Licht- und Wärmeentwickelung, bald ohne dieselbe vereinigen. So verbindet sich das Eisen auch bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Licht- und Wärmeentwickelung mit Sauerstoff. Die hierbei gebildete Oxydationsstufe aber ist eine andere, wie diejenige ist, welche sich bei der Verbrennung des Eisens im Sauerstoffe bildet. Aehnlich verhält sich der Phosphor und andere Stoffe.

Grosse Hitze bei der Verbrennung der Körper im Sauerstoffgase.

Die Verbrennung der Körper in reinem Sauerstoffgase ist von so grosser Wärmeentwickelung begleitet, dass durch dieselbe Körper, die im heftigsten Gebläsefeuer nicht schmelzen, wie Platin und Quarz, mit Leichtigkeit zum Schmelzen gebracht werden können.

Respirationsprocess der Thiere. Rolle des Sauerstoffs der Luft dabei. Umwandlung des venösen in arterielles Blut.

So wie der Sauerstoff das wesentliche Moment für die in der Luft vor sich gehenden Verbrennungsprocesse darstellt, so ist er auch eine Bedingung des Lebens der Thiere und des Menschen. Durch den Athmungsprocess wird eine sehr wichtige Umwandlung des Blutes, die Umwandlung des venösen Blutes in arterielles, vermittelt, indem die eingeathmete Luft an das Blut einen Theil ihres Sauerstoffs abgibt, und dafür aus dem letzteren Kohlensäure aufnimmt. Der Respirationsprocess ist sonach im Wesentlichen ein solcher, wodurch der atmosphärischen Luft Sauerstoff entzogen wird. Da nun der Sauerstoff für das Leben der Thiere unentbehrlich ist, und durch die Thiere nicht allein, sondern auch durch die unzähligen, in jedem Augenblicke des Tages auf der Erde vor sich gehenden Verbrennungsprocesse der Luft fort und fort Sauerstoff entzogen wird, so sollte man denken, es müsste die Sauerstoffverarmung und daher Luftverschlechterung mehr und mehr zunehmen, und endlich bis zu einem Punkte gedeihen, wo die Respiration gehindert würde. Wir werden später sehen, dass diese Voraussetzung nicht zutrifft, und die Luft eine stets gleichbleibende Zusammensetzung zeigt, weil die Pflanzen zur Luft in einer Wechselbeziehung stehen, welche derjenigen der Thiere genau entgegengesetzt ist. Auch die Pflanzen athmen, auch sie nehmen Luft auf; während aber die Thiere aus letzterer einen Theil ihres Sauerstoffs aufnehmen und für die Zwecke ihres Lebens verwenden, und dafür Kohlensäure an die Luft abgeben, ist das Verhältniss bei den Pflanzen ein umgekehrtes; sie nehmen nämlich aus der Luft vorzüglich Kohlensäure auf, und geben an selbe Sauerstoff ab. Sie geben also gewissermassen der Luft denjenigen Sauerstoff, welchen ihr die Thiere und die brennenden Körper entziehen, wieder zurück.

Die Pflanzen hauchen Sauerstoffgas aus.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Der Sauerstoff wurde ums Jahr 1774 ungefähr gleichzeitig von Priestley in England und Scheele in Schweden entdeckt. Lavoisier bewies durch eine Reihe sehr ingeniöser und genauer

Digitized by Google

Versuche, dass die Verbrennung der Körper in der Luft in der chemischen Vereinigung derselben mit dem Sauerstoffe bestehe, und wurde so der Begründer der Verbrennungstheorie und des sogenannten antiphlogistischen Systems, welches das phlogistische von Becher und Stahl stürzte. Diese beiden bedeutenden Chemiker und ihre Zeitgenossen hatten eine ganz verkehrte Ansicht von der Verbrennung, indem sie, das vermehrte Gewicht der verbrannten Körper ganz übersehend, das Phlogiston, eine hypothetische Materie, als einen Bestandtheil eines jeden Körpers annahmen, und die Verbrennung, das Feuer, durch das Entweichen dieses Phlogistons erklärten. Jeder Körper bestand nach der phlogistischen Theorie aus Phlogiston (einem durchaus Mystischen) und einem sogenannten unverbrennlichen Radical. Indem er verbrannte, entwich sein Phlogiston, und das unverbrennliche Radical blieb zurück. Eisen bestand nach dieser Theorie aus Phlogiston und Eisenoxyd, Phosphor aus Phlogiston und Phosphorsäure. Was uns sonach Verbrennungsproduct ist, war den Chemikern zur Zeit der phlogistischen Theorie Verbrennungsrückstand, und während die Körper durch die Verbrennung schwerer werden, nahmen sie an, ohne Rücksicht auf damit schon damals im Widerspruche stehende einzelne Beobachtungen und Ansichten von Jean Rey (1630), Robert Hooke (1665), Bayen (1774) und Anderen, dass sie leichter würden, indem sie einen Bestandtheil verlören. Die ganze Lehre von der Verbrennung, als eines Vorganges chemischer Vereinigung des Sauerstoffs mit dem brennenden Körper, legte Lavoisier im Jahre 1789, dem ersten Jahre der ersten französischen Revolution, in seinem *Traité élémentaire de chimie* nieder. Den Sauerstoff nannte er zuerst Oxygen oder Oxygenium, von *οξυς* und *γενναω*: Säure-erzeugender Stoff, indem er irrthümlich glaubte, dass nur der Sauerstoff die Fähigkeit besitze, Verbindungen zu bilden, deren allgemeinere Charaktere wir später näher auseinandersetzen werden, und die man Säuren, Acida, nennt.

Chemische Technik und Experimente.

Um gasförmige Körper in reinem Zustande zu erhalten, müssen wir sie bei ihrer Entwickelung aufsammeln und namentlich Sorge tragen, dass sie sich nicht mit der atmosphärischen Luft vermischen. Aus diesem Grunde dürfen wir sie nicht in Gefässe leiten, in welchen sich atmosphärische Luft befindet. Die gewöhnlichste Methode der Aufsammlung von Gasen besteht darin, die Gefässe, aus welchen die Gasentwickelung stattfindet: die Entwickelungsgefässe, mittelst durchbohrter Körke mit Gasleitungsröhren zu versehen, welche man mit ihrer unteren Mündung unter eine Flüssigkeit bringt, die eine solche sein muss, in welcher sich das sich entwickelnde Gas nicht auflöst, meist Wasser oder Quecksilber. Diese Flüssigkeit, die Sperrflüssigkeit, befindet sich am zweckmässigsten in einer sogenannten pneumatischen Wanne, einem ziemlich tiefen, wannenartigen Gefässe von Blech, Glas, Porzellan, oder auch wohl mit Blei ausgelegtem Holze. Diese Wanne trägt etwas unter dem Flüssigkeitsniveau zwischen zwei Falzen eine mit mehreren Löchern versehene

Aufsammlung von Gasen.

Pneumatische Wanne.

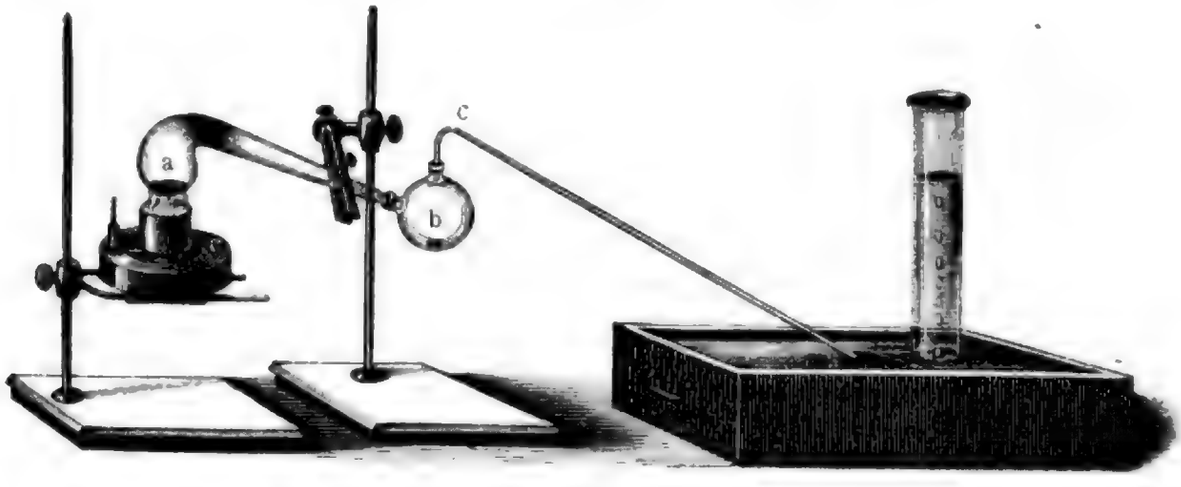
Digitized by Google

Brücke. Wird nun ein Gas entwickelt, so bringt man die Mündung der aus Glas oder auch wohl Cautchouk bestehenden Gasleitungsröhre in die Sperrflüssigkeit, und unter eines der Löcher der Brücke der pneumatischen Wanne, auf die Brücke selbst aber und über die Mündung der Gasleitungsröhre bringt man umgestülpt, das heisst mit dem offenen Ende nach unten, einen Glascylinder, eine Flasche, oder eine sogenannte Glasglocke, welche natürlich mit der Sperrflüssigkeit vollkommen gefüllt sein müssen. Die Füllung geschieht, indem man den Cylinder oder die Flasche bis zum Ueberlaufen mit der Sperrflüssigkeit anfüllt, die Oeffnung mit der flachen Hand, oder einer Glasplatte verschliesst, und nun die Gefässe umgekehrt, am besten in der pneumatischen Wanne selbst, auf die Brücke der letzteren stellt. Wenn die pneumatische Wanne geräumig genug ist, kann man die Füllung der Gascylinder und Flaschen auch so vornehmen, dass man sie in der Flüssigkeit mit ihrer Mündung nach oben untertaucht, wobei die darin enthaltene Luft entweicht, und sie hierauf, ohne sie aus der Flüssigkeit herauszuheben, in selber umstülpt und auf die Brücke bringt. Es versteht sich von selbst, dass die Brücke von der Sperrflüssigkeit bedeckt sein muss, denn ist dies nicht der Fall, und man hebt die Gefässe auf die Brücke, so tritt Luft ein, und die Sperrflüssigkeit fliesst zum Theil aus. Ist alles gut vorgekehrt, und die Gasentwickelung beginnt, so tritt das Gas aus der Gasleitungsröhre und der Oeffnung der Brücke in das Aufsammlungsgefäss, steigt in selbem, vermöge des geringen specifischen Gewichtes, in Gestalt von Blasen in die Höhe, und verdrängt allmählich die Sperrflüssigkeit, welche unten in die pneumatische Wanne abfliesst. Wenn man ein Gas vollkommen rein darstellen will, so muss man die ersten Portionen des sich entwickelnden Gases entweichen lassen, und erst die später kommenden auffangen, denn im Gasentwickelungsapparate und der Gasleitungsröhre ist anfänglich noch atmosphärische Luft, welche sich dem Gase beimischt und dasselbe verunreinigt.

Darstellung des Sauerstoffs aus Quecksilberoxyd.

Zur Darstellung von Sauerstoffgas aus rothem Quecksilberoxyd dient am zweckmässigsten der Apparat Fig. 1.

Fig. 1.



Man bringt das Quecksilberoxyd in eine kleine Retorte *a* aus schwer schmelzbarem Glase*), und steckt den Hals derselben vermittelst eines luftdicht schliessenden

*) Steht eine solche nicht zu Gebot, so beschlägt man eine gewöhnliche Retorte mit Thonkitt, den man sich aus 1 Thl. Töpferthon, mit etwas Wasser vermengt, und 2 bis 3 Thln. feinem Sand bereitet. Auch kann man statt der Retorte ein unten verschlossenes starkes Glasrohr verwenden, welches man unmittelbar an die Gasleitungsröhre anfügt.

Digitized by Google

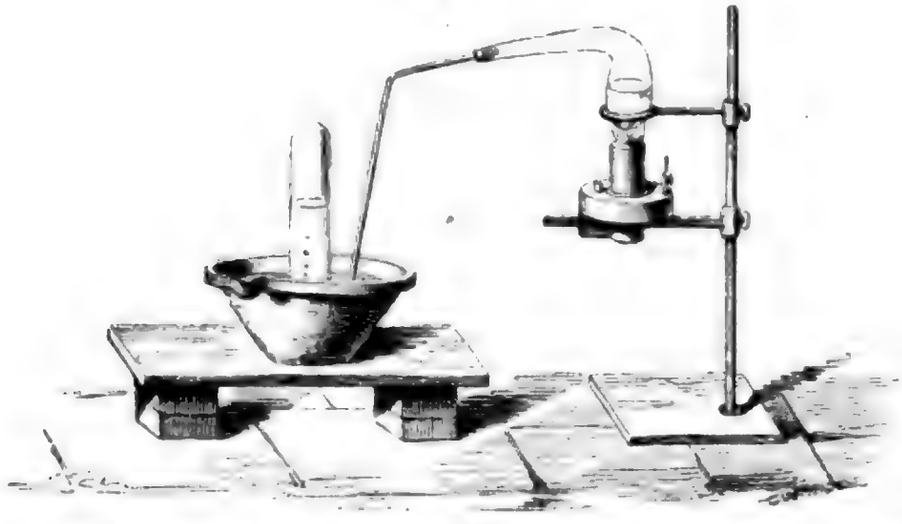
durchbohrten Korks in eine doppelt tubulirte Vorlage *b*, deren zweiter Tubulus durch einen ebenfalls gut schliessenden durchbohrten Kork mit der Gasleitungsröhre *c* verbunden ist. Letztere taucht in eine mit Wasser gefüllte pneumatische Wanne. Die Retorte wird mit einer doppelten Weingeistlampe oder Gaslampe anfangs mässig, dann aber sehr stark erhitzt. Sowie die Zersetzung des Oxydes beginnt, verdichtet sich das freiwerdende Quecksilber durch Abkühlung zum Theil im Retortenhalse, zum Theil in der Vorlage, der Sauerstoff entwickelt sich gasförmig, geht durch das Wasser der Wanne, und sammelt sich in dem auf der Brücke stehenden Glascylinder an.

Wegen seines hohen Preises eignet sich das Quecksilberoxyd nicht zur Darstellung von grösseren Mengen Sauerstoffs, sondern dient meist nur zu Collegien-Experimenten. Zu solchen aber genügt eine Menge von 6 — 8 Gran Quecksilberoxyd.

Reichliche Mengen von Sauerstoff erhält man aus chlorsaurem Kali und bei den gegenwärtigen Preisen dieses im Handel vorkommenden Salzes ziemlich wohlfeil. Zur Darstellung in nicht zu grossem Maassstabe dient der Apparat Fig. 2, dessen

Aus chlorsaurem Kali.

Fig. 2.



Einrichtung nach Obigem ohne weitere Beschreibung verständlich ist. In die Retorte bringt man das Salz am zweckmässigsten mit dem gleichen Gewichte reinen Sandes, Braunsteins oder Kupferoxyds innig gemengt, wodurch die Zersetzung leichter und gleichmässiger stattfindet, und das Aufblähen des Salzes beim Erhitzen vermieden wird. Auch hier muss die Retorte von schwer schmelzbarem Glase, oder vorher mit einem Thonkitte beschlagen sein. Die Erhitzung durch eine doppelte Weingeistlampe darf nur allmählich gesteigert, und muss, wenn das Gas sich sehr rasch zu entwickeln beginnt, durch Verkleinerung der Flamme gemässigt werden. Braucht man sehr beträchtliche Mengen von Sauerstoffgas, so wendet man als Entwickelungsgefäss sehr zweckmässig jene schmiedeeisernen Flaschen an, in denen das Quecksilber versandt wird. In die Oeffnung derselben befestigt man einen umgebogenen Flintenlauf, dessen anderes Ende an die Gasleitungsröhre luftdicht gepasst ist. Die schmiedeeiserne Flasche wird geneigt in einen Ofen gelegt, und durch Kohlenfeuer erhitzt. Um Verkohlung des die Gasleitungsröhre verbindenden Korks zu verhüten, umgiebt man den Flintenlauf in der Nähe des Korks mit einem Tuche, welches man während der ganzen Dauer der Operation nass erhält.

Den Braunstein verwendet man gegenwärtig zur Darstellung des Sauerstoffgases nur noch, wenn es sich um eine sehr wohlfeile Darstellung grösserer Quantitäten handelt, und es auf vollkommene Reinheit desselben nicht ankommt.

aus Braunstein.

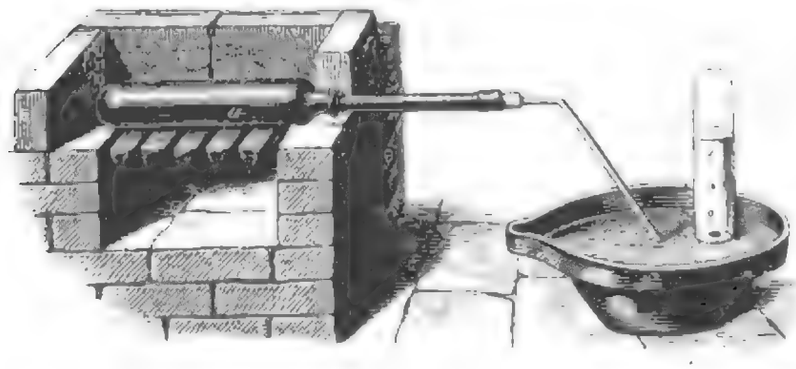
Man nimmt dann die Entwickelung des Gases am zweckmässigsten in dem Apparate Fig. 3 (a. f. S.) vor.

Die schmiedeeiserne Flasche *a* wird mit gepulvertem und gut getrocknetem Braunstein gefüllt, hierauf an selbe ein Flintenlauf, und an diesen das Gasleitungs-

Digitized by Google

rohr luftdicht angefügt. Das Erhitzen geschieht in einem gut ziehenden Ofen durch Kohlenfeuer, und das Gas wird erst dann aufgefangen, wenn ein an die Mündung der Gasleitungsröhre gehaltener glimmender Spahn sich entflammt. Will man das Gas frei von Kohlensäure erhalten, so muss man es durch eine zweihalsige Flasche leiten, welche Aetzkalilösung enthält, bevor man es in die pneumatische Wanne treten lässt. 3 Pfd. Braunstein geben etwa 4 K.F.

Fig. 3.



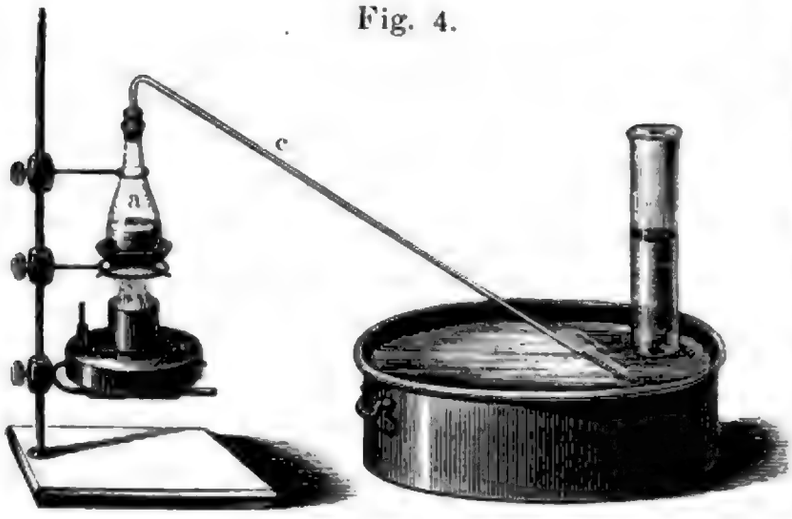
aus chromsaurem Kali und Schwefelsäure,

Sauerstoff. Zur Darstellung des Sauerstoffs aus chromsaurem Kali und Schwefelsäure benutzt man einen Glaskolben, an den eine Gasleitungsröhre gepasst ist. In den Glaskolben bringt man das Salz in gepulvertem Zustande, und übergiesst es mit concentrirter Schwefelsäure, so dass das Ganze einen dünnen Brei bildet. Das Erhitzen geschieht durch eine doppelte Weingeistlampe. Derselbe Apparat dient auch zur Darstellung des Sauerstoffs aus Braunstein und Schwefelsäure. Um die Verunreinigung des Gases durch Kohlensäure zu beseitigen, kann man dem Wasser der pneumatischen Wanne etwas Kalkwasser zusetzen. Fig. 4 stellt den Apparat dar, der einer näheren Beschreibung nicht bedarf.

aus Braunstein und Schwefelsäure.

Bei beiden Bereitungsweisen ist vorzugsweise darauf zu sehen, dass das Salz nicht zu trocken dem Boden des Kolbens anliegt, sondern mit der Schwefelsäure sehr gleichförmig zu einem dünnen Brei gemischt ist. Ist Ersteres der Fall, was bei Mangel an Achtsamkeit und bei dem leichten Zusammenbacken der gepulverten Entwickelungsmaterialien leicht geschieht, so springen beim Erhitzen über freiem Feuer fast unfehlbar die Kolben, und die Operation ist verdorben.

Fig. 4.



Luftdichter Verschluss.

Bei allen diesen Darstellungen des Sauerstoffgases, so wie bei allen Gasentwickelungen überhaupt hat man stets dahin zu sehen, dass die Apparate luftdicht schliessen, d. h. dass da, wo ein Theil des Apparates an einen anderen mittelst durchbohrter Körke oder mittelst Röhren von Cautchouk angefügt ist, dies in einer Weise geschehen ist, dass ein vollkommen luftdichter Verschluss stattfindet; denn ist dies nicht der Fall, so tritt das Gas an den nicht luftdicht schliessenden Stellen, und nicht an der Mündung der Gasleitungsröhre in der pneumatischen Wanne aus, und kann daher nicht aufgesammelt werden. Den guten Verschluss erreicht man durch sorgfältige Auswahl und gute Bohrung der Körke, durch zweckmässige Anpassung der Cautchoukröhren, oder unter Umständen auch wohl durch Anwendung von Kitten, mit denen man alle Fugen verstreicht. Bevor man zur Gasentwickelung selbst schreitet, ist es zweckmässig, sich von dem guten Verschluss zu überzeugen: dies geschieht einfach dadurch, dass man, nachdem der ganze Apparat zusammen-

Digitized by Google

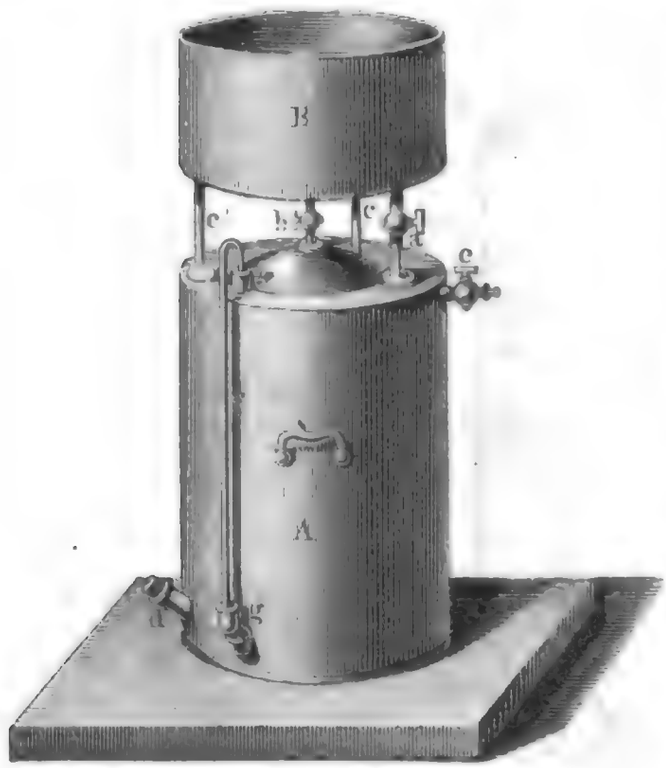
zugleich als Ventil für Wasser. In Fig. 1 ist das Saugwerk in der Ruhestellung gezeichnet. Der Kolben befindet sich am unteren Ende seines Hubes. Kolben und Kolbenstange sind durchbohrt, und die Kolbenstange ist oben durch einen Stopfen verschlossen. Durch Bohrungen in der Kolbenstange ist eine Verbindung des Innern der Kolbenstange mit dem Raume unterhalb des Kolbens hergestellt. Der Kolben wird beim Saughube durchströmt, so daß schließlich der Raum über der Kolbenstange mit Wasser gefüllt ist. Beim Druckhube wird das Wasser durch die Kolbenstange gedrückt und durch Bohrungen seitlich über dem Kolben ausgegossen. Fig. 2 zeigt das Saugwerk in der Stellung, in welcher der Kolben sich am Ende des Saughubes befindet. Man sieht, daß die Kolbenstange hier durch die Bohrungen des Kolbens hindurchgeht.

Bei Saugwerken, welche nicht zugleich als Druckwerke dienen, ist das Ventil im Kolben, das gewöhnlich Klappe, manchmal Scheibe, auch Kugel genannt wird, meist durch eine Platte aus Leder, Kautschuk, Metall oder Holz gebildet, welche sich über einer Öffnung im Kolben befindet und durch ihr Gewicht oder durch eine Feder auf diese Öffnung gedrückt wird. Fig. 3 zeigt ein Saugwerk mit Lederklappe, Fig. 4 ein solches mit Metallklappe. Man sieht, daß die Lederklappe durch ihr Gewicht, die Metallklappe durch eine Feder auf die Öffnung gedrückt wird.

schen Gefässen von Blech oder Kupfer, am besten lackirt, einem weiteren aufrecht stehenden und einem engeren, der mit dem Boden nach oben gekehrt in ersteren herabgelassen wird. Dicht über dem Boden des äusseren Behälters befindet sich eine Oeffnung, durch welche ein unter einem rechten Winkel gebogenes Rohr nach innen und nahe bis an den Boden des inneren Cylinders geht, sobald dieser seine tiefste Stellung erreicht hat. Ausserhalb des Cylinders communicirt das Rohr mit einem ebenfalls unter rechtem Winkel nach aufwärts gebogenem und durch einen Hahn verschliessbarem Rohre. Das nach aussen gehende untere Röhrenstück kann durch einen Kork luftdicht verschlossen werden. Beim Gebrauche wird der Apparat durch Eingiessen von Oben mit Wasser gefüllt, wobei die eingeschlossene Luft durch den geöffneten Hahn entweicht. Wenn man alsdann das offene nach aussen gehende untere Röhrenstück mit dem Gasentwickelungsapparate verbindet, so wird sich allmählich der innere Cylinder in dem Maasse heben, als Gas in denselben eintritt. Zur Verminderung des Druckes ist damit noch ein sein Gewicht balancirendes Gegengewicht verbunden. Je nachdem dieses später verringert, oder entfernt, oder der Cylinder noch durch aufgelegte Gewichte beschwert wird, kann man das aufgefangene Gas aus dem wieder geöffneten Hahn mit verschiedener Geschwindigkeit austreten lassen.

Ein in den Laboratorien ebenfalls sehr gebräuchliches Gasometer stellt Fig. 8 dar.

Fig. 8.



Dasselbe ist aus Kupfer, oder wohl auch Zinkblech verfertigt, und besteht aus einem cylindrischen Gefässe *A*, und einem kleineren, oben offenen Cylinder *B*, welcher durch vier Stützen *c*, *c*, *a*, *b* getragen wird, von welchen zwei, nämlich *a* und *b*, hohl und mit Hähnen versehen sind. Die hohle Stütze oder Röhre *b* mündet in dem Gefässe *A* unmittelbar an der oberen Wand, die Röhre *a* geht dagegen bis nahe an den Boden des Cylinders. Bei *e* befindet sich eine durch einen Hahn verschliessbare kurze horizontale Röhre, und bei *d* ein kurzes aufwärts gebogenes Röhrenstück, welches durch eine Schraube luft- und wasserdicht verschlossen werden kann. Beim Gebrauche füllt man den Apparat mit Wasser an, indem man den Hahn *e* und die Schraube bei *d* schliesst, dagegen die Hähne *a* und *b* öffnet, und in den oberen Cylinder Wasser giesst. Das Wasser geht durch die lange Röhre *a* in den unteren Cylinder, und die Luft entweicht durch die Röhre *b*. Man giesst fortwährend Wasser in den oberen Cylinder, bis der untere ganz damit angefüllt ist, und schliesst hierauf die Hähne *a* und *b*. Soll das Gasometer mit Gas gefüllt werden, so nimmt man die Schraube bei *d* ab, und führt durch die Oeffnung die Gasleitungsröhre ein. Das Gas steigt in dem Gefässe *A* auf, und sammelt sich oben an, während das Wasser bei *d* ausfliesst. Die Röhre *fg*, welche oben und unten mit dem Gefässe *A* in Verbindung steht, dient dazu, die Menge des eingetretenen Gases zu erkennen, da in ihr (sie muss von Glas sein) die Wassersäule dieselbe Höhe hat, wie im Innern des Gasometers. Ist es mit Gas gefüllt, so schliesst man die Schraube bei *d*.

Digitized by Google

Will man aus diesem Gasometer Flaschen mit Gas füllen, so füllt man dieselben mit Wasser, stellt sie mit der Mündung über die Röhre *b* des oberen Cylinders, und öffnet die Hähne *a* und *b*; das Gas tritt in Blasen durch die Röhre *b* und sammelt sich in der Flasche an, während das durch die Röhre *a* aus dem oberen in den unteren Cylinder fliessende Wasser den Raum des entwichenen Gases in dem Cylinder *A* einnimmt. Will man Gas in constantem Strome aus dem Gasometer austreten lassen, so öffnet man, nachdem man den oberen Cylinder *B* mit Wasser ganz gefüllt hat, die Hähne *b* und *c*, es tritt hierauf das Wasser durch *b* in den unteren Cylinder, während das Gas bei *c* in constantem Strome entweicht.

Experimente mit Sauerstoffgas.

Um das Verhalten des Sauerstoffs zu brennenden Körpern, und die bei Verbrennung im Sauerstoffe stattfindenden glänzenden Lichterscheinungen zu zeigen, stellt man zweckmässig folgende Versuche an.

Fig. 9.

Man bringt ein an einem umgebogenen Drahte, Fig 9, befindliches Wachskerzchen angezündet in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche, zieht sie heraus, bläst sie aus, und führt sie rasch wieder in die Flasche, wo sie sich unter schwacher Verpuffung wieder entzündet. Diesen Versuch kann man mit demselben Gase einige Male wiederholen. Aehnlich verhält sich ein glimmender Holzspahn.

Um die Verbrennung der Kohle im Sauerstoffgase hervorzurufen, bringt man auf einen unten umgebogenen Draht einen kleinen Kegel von Holzkohle, auf diesen etwas glimmenden Zunder, und senkt die Vorrichtung in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche.

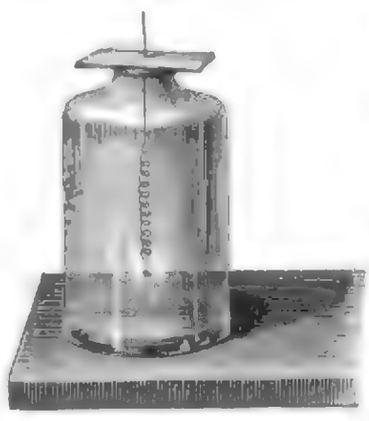
Zur Verbrennung des Schwefels im Sauerstoffgase bringt man etwas Schwefel in ein kleines eisernes, an einem Drahtstiele befestigtes Löffelchen, zündet ihn an, und senkt die Vorrichtung in das Gas, wobei man sie in letzterem beständig sanft auf- und abbewegt.

Die Verbrennung des Phosphors nimmt man am zweckmässigsten in der Art vor, dass man in das Löffelchen ein nicht zu grosses Stück vorher gut abgetrockneten Phosphors, und daneben einen schmalen Streifen Zunder bringt, den man anzündet, und hierauf die Vorrichtung in die Gasflasche senkt; man hat auf diese Weise Zeit, das Löffelchen ruhig und ohne Gefahr in die Flasche zu bringen. Auch muss man zu diesem Versuche die Flaschen möglichst gross wählen, thut man das nicht, oder hat man zuviel Phosphor genommen, so springt wegen der hohen Hitze die Flasche beinahe unfehlbar. Den Apparat für die Verbrennung des Schwefels und Phosphors versinnlicht Fig. 10.

Die Verbrennung des Eisens im Sauerstoffe, eines der glänzendsten Experimente, wird in folgender Weise vorgenommen: Man windet eine ausgeglühte dünne Uhrfeder spiralförmig auf, steckt das obere Ende in einen Kork, auf das untere aber etwas Zunder. Man zündet den Zunder an, und senkt die Spirale in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche, in der man aber zweckmässig noch so viel Wasser gelassen hat, dass es den Boden derselben etwa $\frac{1}{2}$ Zoll hoch bedeckt. Den Apparat zeigt Fig. 11.

Fig. 10.

Fig. 11.



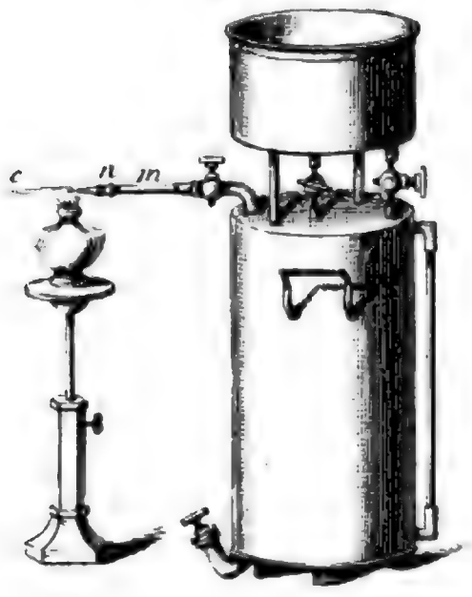
Die Kugeln des geschmolzenen Eisenoxyds besitzen eine so hohe Temperatur, dass sie, wenn sie auf den Boden der Flasche fallen, denselben, indem sie dabei tief

Digitized by Google

einschmelzen, zersprengen: aus diesem Grunde lässt man etwas Wasser auf dem Boden der Flasche, trotzdem aber pflegt sich das Eisenoxyd ins Glas einzuschmelzen.

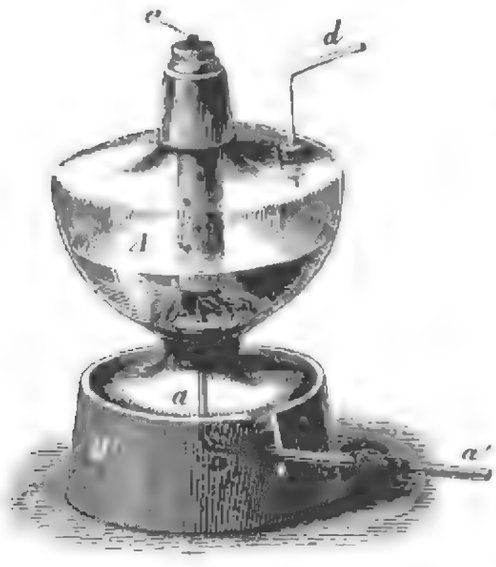
Die Verbrennung des Eisens lässt sich auch mittelst eines mit Sauerstoff gefüllten Gasometers bewerkstelligen, indem man das aus einem Ansatzrohre bei *e*, Fig. 12, ausströmende Sauerstoffgas in die Flamme einer einfachen Weingeistlampe leitet, und in diese eine Stahluhrfeder oder einen Eisendraht bringt, oder indem man eine Kohle von hartem Holze tief aushöhlt, die Höhlung durch ein Löthrohr glühend macht, hierauf aus dem Gasometer Sauerstoffgas gerade in selbe strömen lässt, und nun rostfreie Eisenfeile auf die glühende Kohle streut. Es entsteht ein prachtvoller Sternregen weissglühenden Eisens, das weithin geschleudert wird. Bei Weitem am brillantesten lässt sich die Verbrennung des Eisens mittelst der sogleich zu beschreibenden Mitscherlich'schen Lampe bewerkstelligen. Um einen experimentellen Beweis für die hohe Temperatur zu geben, welche die Verbrennungen im Sauerstoffgase begleitet, benutzt man das Platin, ein Metall, welches durch einen hohen Grad von Schwerschmelzbarkeit ausgezeichnet ist. Hält man nämlich einen Platindraht von ziemlicher Dicke in eine Weingeist- oder Gasflamme, so kommt er wohl in's Glühen, aber nicht ins Schmelzen, auch dann nicht, wenn man die Hitze der Flamme durch das Löthrohr, dessen Einrichtung und Princip später beschrieben werden wird, um ein Bedeutendes steigert. Leitet man aber statt des Luftstroms einen Strom von Sauerstoffgas in die Flamme, so steigert sich die Temperatur derart, dass der Platindraht mit Leichtigkeit schmilzt. Zur Anstellung dieses Versuches benutzt man das Gasometer mit der in Fig. 12 abgebildeten Vorrichtung; noch besser aber die Mitscherlich'sche Lampe.

Fig. 12.



Mitscherlich's Lampe.

Fig. 13.



Dieselbe besteht, wie aus Fig. 13 ersichtlich ist, aus einer gewöhnlichen Weingeistlampe *A*, am zweckmässigsten aus Messing verfertigt, deren Dochthülse ziemlich weit, und mit einem lose gesponnenen Baumwollenfaden-Docht versehen ist. Am Boden besitzt die Lampe eine Oeffnung, durch welche ein in rechtem Winkel gebogenes ziemlich enges Messingrohr *ac* geht, welches mit dem einen sich erweiternden Ende *a* durch den hölzernen Fuss *B* nach aussen mündet, während der aufwärts gerichtete in eine feine Kanüle endigende Theil derselben genau in die Mitte des Dochtes und zwar bis in das obere Ende desselben reicht, und ringsum von selbem umgeben ist. Seitlich hat die Lampe ebenfalls eine Oeffnung, in welche mittelst eines durchbohrten Korkes die Röhre *d* gepasst ist. Der Zweck dieser Röhre ist,

Digitized by Google

der Luft bei der vermehrten Hitze einen Ausweg zu verschaffen, weil sie sonst leicht den Weingeist durch den Cylinder, der den Docht umgibt, herauspressen würde. Durch die Oeffnung *d* kann auch die Lampe mit Weingeist gefüllt werden. Beim Gebrauche füllt man die Lampe mit Weingeist, und verbindet die nach aussen mündende Röhre *a'* mit einer mit Sauerstoff gefüllten Blase, an die ein mit einem Hahne versehenes Messingrohr gepasst ist oder mit einem Gasometer. Zündet man nun den Docht an, und lässt aus dem Gasometer oder der Blase, indem man bei geöffnetem Hahn auf letztere drückt, Sauerstoff in die Flamme strömen, so wird die Temperatur der letzteren so hoch gesteigert, dass ein in selbe gehaltener Platindraht wie Wachs schmilzt und selbst unter Funkensprühen zu verbrennen beginnt, Quarzsplitter in Fäden gezogen werden können, und ein Stück sehr fein zugespitzter Kreide mit der Spitze in die Flamme gehalten, mit einem dem Auge kaum erträglichen weissen der Sonne ähnlichen Lichte erglüht.

Bringt man in die Flamme eine Uhrfeder, so verbrennt sie unter dem prachtvollsten Funkensprühen, indem das verbrannte weissglühende Eisen weit umher geschleudert wird.

Weiter oben wurde auseinandergesetzt, dass die Verbrennung eines Körpers in Sauerstoffgas, oder in der atmosphärischen Luft, in welch letzterer der Sauerstoff ebenfalls das wirksame Element ist, in der chemischen Vereinigung des brennenden Körpers mit dem Sauerstoff zu einem neuen Körper: dem Verbrennungsproducte, bestehe. Wenn man Kohle oder Schwefel in Sauerstoff verbrennt, so lässt sich der dabei neu entstehende Körper nicht unmittelbar zur Wahrnehmung bringen, weil derselbe gasförmig ist, und so wie diese beiden verhalten sich manche andere. Wenn man Phosphor in Sauerstoffgas verbrennt, so entsteht dabei ein Körper: die Phosphorsäure, welche keineswegs gasförmig, sondern fest ist, allein, da die Gefässe in welchen man die Verbrennung des Phosphors vornimmt, wenn man das Experiment wie oben beschrieben wurde ausführt, von der Füllung des Gases her, feucht sind und einige Tropfen Wasser enthalten, so entzieht sich die gebildete Phosphorsäure der Wahrnehmung, weil sie sich in dem vorhandenen Wasser sogleich auflöst. Durch eine Abänderung des Versuchs lässt sich die Bildung der festen Phosphorsäure durch die Verbrennung des Phosphors in der Luft leicht zeigen. Auf einen vollkommen trockenen Porzellanteller stelle man ein kleines trockenes Porzellanschälchen, bringe in letzteres ein Stückchen gut abgetrockneten Phosphors, zünde diesen an, und stürze eine vollkommen trockene Glasglocke über den Teller. Der Phosphor verbrennt durch den in der Luft enthaltenen Sauerstoff, und schon während der Verbrennung sieht man die Phosphorsäure: das Verbrennungsproduct, sich in Gestalt von weissen, schneeähnlichen Flocken an den Wänden der Glocke absetzen und auf den Teller herabfallen. Ist die Verbrennung beendigt, und man nimmt die Glocke ab, so findet man den Teller mit einer weissen, schneeähnlichen Masse, der Phosphorsäure, bedeckt, die wegen ihrer grossen Neigung, aus der Luft Wasser anzuziehen, rasch zerfliesst Fig. 14 zeigt die ganze Vorrichtung.

Fig. 14.

Nomenclatur der Sauerstoffverbindungen.

Die Verbindungen des Sauerstoffs mit den übrigen Elementen sind äusserst zahlreich, und bereits weiter oben wurde erwähnt, dass sich derselbe häufig mit einem Elemente in mehreren Verhältnissen zu verbinden

Nomenclatur der Sauerstoffverbindungen.

Digitized by Google

vermag. Im weiteren Sinne heisst jede Sauerstoffverbindung ein Oxyd. Je nach ihrem verschiedenen chemischen Charakter aber erhalten die verschiedenen Oxyde verschiedene Bezeichnungen, und man scheidet sie gewöhnlich in drei Classen, nämlich:

1. in saure Oxyde, oder Säuren,
2. in basische Oxyde, oder Basen,
3. in indifferente Oxyde.

Säuren, Basen, indifferente Oxyde.

Der Name Säure, Acidum, stammt aus einer sehr frühen Periode der Chemie, und ist zunächst von einer Eigenschaft der hierher gehörigen Stoffe abgeleitet, welche, obgleich vielen derselben in der That zukommend, gegenwärtig nicht mehr als wesentlich betrachtet werden kann. Diese Eigenschaft ist der saure Geschmack, wie wir ihn beispielsweise am Essig, an saurem Obst u. dergl. beobachten.

Gegenwärtig nennen wir Säuren jene Oxyde, welche die Eigenschaft besitzen, sich mit einer andern Reihe von Oxyden, den Basen, zu jener wichtigen Classe von Verbindungen zu vereinigen, die wir **Salze** nennen. Säuren und Basen stellen in allen ihren Eigenschaften, je ausgesprochener ihr Charakter ist, je vollkommenere Gegensätze dar; wenn sie sich aber bei gegenseitigem Zusammentreffen chemisch miteinander vereinigen, verschwindet dieser Gegensatz vollkommen, sie büssen beide mehr oder weniger vollständig ihre Eigenschaften ein, und es entsteht ein Körper von vollkommen neuen Eigenschaften, ein Salz.

Wenn die Säuren in Wasser löslich sind, so besitzen sie einen mehr oder weniger ausgesprochenen sauren Geschmack, und zeigen eine sehr bemerkenswerthe Einwirkung auf gewisse blaue Pflanzenfarben, wie z. B. Lackmus. Werden sie mit letzteren in Berührung gebracht, so färben sie sie roth.

Säuren röthen blaue Pflanzenfarben.

Diejenigen Oxyde dagegen, welche wir Basen nennen, schmecken im aufgelösten Zustande nicht sauer, sondern häufig laugenhaft, ein Ausdruck, welcher von dem bekannten Geschmacke der Seifensiederlauge, welche eine Auflösung einer starken Base in der That darstellt, hergeleitet ist. Die Basen besitzen ferner nicht die Eigenschaft, blaue Pflanzenfarben, wie z. B. Lackmustinctur, roth zu färben, wie die Säuren, sondern vielmehr die entgegengesetzte, d. h. sie besitzen die Eigenschaft, die durch Säuren in Roth umgewandelten blauen Farbstoffe wieder in Blau zurückzuführen; sie bläuen die durch Säuren gerötheten Farbstoffe wieder. Bringt man in eine wässerige Auflösung des blauen Farbstoffes, der unter dem Namen Lackmus in den Handel kommt, etwas Essig, so nimmt die Flüssigkeit eine rothe Färbung an. Setzt man aber hierauf nach und nach Seifensiederlauge zu, so geht die rothe Farbe wieder in das ursprüngliche Blau über. Hat man genau so viel Seifensiederlauge genommen, als nöthig war, um die Farbenveränderung hervorzurufen, so ist in der Flüssigkeit keine freie Säure und keine freie Basis mehr enthalten, sondern eine krystallisirbare chemische Verbindung

Basen stellen die blaue Farbe der durch Säuren gerötheten blauen Pflanzenfarben wieder her.

Digitized by Google

der Säure mit der Base, ein Salz. Dieses Salz schmeckt weder sauer noch laugenhaft, und lässt ebenso blaue wie durch Säuren geröthete Lackmustinctur unverändert; es ist ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben, es ist neutral.

Basen bräunen den gelben Farbstoff der Curcumawurzel. Säuren lassen ihn unverändert.

Die Basen haben ferner, sofern sie zu den kräftigeren gehören und in Wasser löslich sind, die Eigenschaft, die gelbe Farbe der sogenannten Curcumatinctur, des weingeistigen Auszuges der Curcumawurzel, in Braun zu verwandeln, während die Säuren dieselbe unverändert lassen. Veilchensaft endlich wird durch Säuren roth, durch Basen grün gefärbt.

Säuren färben Veilchensaft roth, Basen grün.

Diese Eigenschaften sind ebenso charakteristisch als empfindlich, und wir bedienen uns ihrer deshalb, um die Gegenwart freier Säuren und freier Basen in Flüssigkeiten zu entdecken. Zu diesem Behufe wendet man Streifen ungeleimten Papiers an, die mit blauer, mit durch Säuren gerötheter Lackmustinctur, und mit gelber Curcumatinctur getränkt und hierauf getrocknet sind. Solche Papiere nennt man Reagenspapiere. Taucht man in eine Flüssigkeit, welche nur die geringste Menge einer freien Säure enthält, ein solches blaues Lackmuspapier, so wird dasselbe geröthet. Von Flüssigkeiten, die sich so verhalten, sagt man: sie reagiren sauer, oder auch wohl: sie besässen saure Reaction. Bringt man dagegen in Flüssigkeiten, die freie Basen enthalten, ein durch Säuren geröthetes Lackmuspapier, rothes Lackmuspapier, so wird selbes gebläuet, und man sagt von der Flüssigkeit, sie reagire basisch oder alkalisch, sie besitze basische Reaction; ebenso wenn durch die Flüssigkeit gelbes Curcumapapier braun gefärbt wird. Von Flüssigkeiten, die ebensowohl rothes wie blaues und gelbes Curcumapapier unverändert lassen, sagt man: sie reagiren neutral (neutrale Reaction); sehr viele Salze verhalten sich so.

Reagenspapiere.

Saure Reaction.

Basische Reaction.

Es muss aber ausdrücklich bemerkt werden, dass diese Charaktere nur dann Geltung haben, wenn die Säuren und Basen auflöslich sind. Sind sie dieses nicht, so fallen sie weg, und man ist bezüglich der Beurtheilung des chemischen Charakters der Oxyde darauf angewiesen, ihr Verhalten zu sauren oder basischen Körpern von unzweifelhaft ausgesprochener Natur zu studiren. Das Oxyd ist eine Säure, wenn es sich mit ausgesprochenen Basen, und es ist eine Basis, wenn es sich mit unzweifelhaften Säuren zu einem Salze verbindet.

Verhalten der Salze gegen die Volta'sche Säule.

Ob die Verbindung wirklich eine salzartige, lässt sich ferner durch das Verhalten derselben im Kreise einer Volta'schen Säule ermitteln. Wird nämlich ein Salz der Einwirkung eines schwachen galvanischen Stromes ausgesetzt, so wird es in seine beiden Bestandtheile zerlegt; die Säure trennt sich von der Basis, und erstere, die Säure, scheidet sich am positiven, die Basis am negativen Pol aus. Da nun nach den Gesetzen der Physik ungleichnamige Elektricitäten sich anziehen, so hat man angenommen, die sich am positiven Pol ausscheidenden Körper besässen negative, und die am negativen Pol sich ausscheidenden positive Elektricität. Die Säuren sind dieser Theorie zufolge elektronegativ,

Digitized by Google

Elektrochemische Theorie.

die Basen elektropositiv. Der elektronegative Bestandtheil oder die Säure eines Salzes ist sonach derjenige, der sich unter der Einwirkung einer Volta'schen Säule am positiven Pol ausscheidet; der elektropositive oder die Basis derjenige, der sich am negativen Pole ansammelt. (Elektrochemische Theorie.)

Das Wort Basis, vom griechischen *βασις*, soll andeutén, dass die so benannten Oxyde die Grundlage, Basis, der Salze seien. Im Grunde aber können Säuren ebenso gut als Grundlagen der Salze angesehen werden.

Im Allgemeinen verbindet sich der Sauerstoff mit Metalloiden vorzugsweise zu Säuren, und mit Metallen zu Basen. Wenn sich ein und dasselbe Element mit Sauerstoff zu mehreren basischen oder indifferenten Verbindungen vereinigt, so führen diese im Allgemeinen den Namen Oxyd. Bildet ein Körper mit Sauerstoff zwei basische Oxyde, so führt

Oxyd, Oxydul, Sesquioxyd.

das sauerstoffreichere den Namen Oxyd, das sauerstoffärmere den Namen Oxydul, wobei man diesen Bezeichnungen den Namen des betreffenden Elementes vorsetzt. Z. B. Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydul. Mit dem Namen Sesquioxyd bezeichnet man gewöhnlich Oxyde, welche $1^1/_2$ mal so viel Sauerstoff enthalten, als die basischen.

Indifferente Oxyde.

Indifferente Oxyde sind solche, die weder den Charakter einer Säure, noch den einer Basis an sich tragen. Verbindet sich ein Körper in mehr wie einem Verhältnisse mit Sauerstoff, und zwar zu indifferenten Oxyden, so führt diejenige Verbindung, die weniger Sauerstoff enthält,

Suboxyd. Hyperoxyd.

wie eine von demselben Körper existirende basische, den Namen Suboxyd, und diejenige, die mehr Sauerstoff enthält wie die basiche, den Namen Superoxyd oder Hyperoxyd. Die Hyperoxyde sind im Allgemeinen dadurch ausgezeichnet, dass sie bei höherer Temperatur und auch durch Behandlung mit Säuren einen Theil ihres Sauerstoffs verlieren und sich in basische Oxyde verwandeln. Ein Beispiel für die erörterten Verhältnisse bieten unter Anderm das Mangan und das Blei dar. Wir kennen ein Bleisuboxyd, ein Bleioxyd und ein Bleisuperoxyd. Von diesen Verbindungen ist das Bleioxyd die Base. Vom Mangan kennen wir ein Manganoxydul, ein Manganoxyd und ein Manganhyperoxyd. Letzteres, der sogenannte Braunstein, verliert durch Hitze und durch Säuren einen Theil seines Sauerstoffs und verwandelt sich dadurch in ein basisches Oxyd.

Nomenclatur der Säuren.

Die Nomenclatur der sauren Oxyde oder der Säuren rührt aus einer Periode her, wo die Natur derselben noch sehr unvollkommen gekannt war. Kannte man von einem Grundstoffe nur ein Oxyd von saurem Charakter, so bezeichnete man eine solche Säure dadurch, dass man an den Namen des Grundstoffes das Wort Säure anhängte; z. B. Borsäure. Waren von einem Grundstoffe zwei Säuren bekannt, eine sauerstoffreichere und eine sauerstoffärmere, so bezeichnete man die sauerstoffreichere ebenfalls dadurch, dass man dem Namen des Grundstoffes das Wort Säure anfügte, die sauerstoffärmere dagegen, indem man den Namen des Grundstoffes durch Anfügung der Silben ige in ein Beiwort verwandelte und dieses dem

Digitized by Google

Worte Säure vorsetzte. So kannte man früher nur zwei Säuren des Schwefels, von denen man die sauerstoffreichere Schwefelsäure, die sauerstoffärmere schwefelige Säure nannte. Später aber fand man, dass der Schwefel mit Sauerstoff auch noch eine Säure bilde, die weniger Schwefel enthält, wie die schwefelige Säure; diese Säure bezeichnete man, indem man dem Adjectiv schwefelig die Sylben Unter vorsetzte, man nannte daher diese Säure unterschwefelige Säure. Als man endlich noch eine Säure kennen lernte, deren Sauerstoffgehalt geringer wie der der Schwefelsäure, und grösser wie der der schwefeligen Säure war, da half man sich, indem man diese Säure Unterschwefelsäure nannte. Wurde endlich von einem Grundstoff eine Säure entdeckt, deren Sauerstoffgehalt noch höher war, wie jener der bis dahin für am sauerstoffreichsten gehaltenen Säure, so setzte man der Bezeichnung derselben die Sylben Ueber vor. Die Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff geben ein Beispiel für die Entwickelung dieser Nomenclatur. Hier haben wir nämlich eine

Unterchlorige Säure,
Chlorige Säure,
Unterchlorsäure,
Chlorsäure,
Ueberchlorsäure.

Obgleich ziemlich allgemein durchgeführt, ist diese Nomenclatur doch sehr roh und unvollkommen, und wird in dem Maasse, als die Wissenschaft fortschreitet, mehr und mehr unbrauchbar werden, wie sie sich denn jetzt schon in einzelnen Fällen als gänzlich ungenügend erweist.

Wasserstoff. *Hydrogenium.*

Symbol H. Aeq. 1. Specif. Gewicht 0,0692. Absol. Gewicht 1000 CC. bei 0° und 760 Mm. Luftdruck wiegen 0,08939 Grm.

Eigenschaften.

Der Wasserstoff ist ein permanentes, farbloses und im reinen Zustande geruchloses Gas, welches, obgleich in diesen Eigenschaften mit der uns umgebenden atmosphärischen Luft übereinstimmend, von dieser so wie von anderen Gasen sehr leicht durch sein sonstiges Verhalten unterschieden werden kann. Eine seiner hervorragendsten Eigenthümlichkeiten ist sein specifisches Gewicht. Der Wasserstoff ist der leichteste aller bekannten Körper, und natürlich auch das leichteste aller Gase. Setzen wir das Gewicht der atmosphärischen Luft = 1, so ist das des Wasserstoffs = 0,0692, der Wasserstoff ist daher $14^1/_2$ mal leichter, wie die atmosphärische Luft, und nahezu 16 mal leichter, wie Sauerstoffgas, er ist endlich 241573 mal leichter wie Platin. In Folge dieses geringen specifischen Gewichts steigt ein mit Wasserstoffgas gefüllter Ballon von Seidenzeug oder Goldschlägerhäutchen in die Höhe, wenn der in dem

Farbloses, geruchloses permanentes Gas, $14^1/_2$ mal leichter wie atmosphärische Luft. Der leichteste aller Körper

Digitized by Google

Ballon eingeschlossene Wasserstoff und der Ballon selbst zusammengenommen nicht so viel wiegen, wie ein gleiches Volumen atmosphärischer Luft. Der Ballon steigt um so besser, je grösser er ist, indem, je mehr das in dem Ballon eingeschlossene Wasserstoffgas beträgt, desto mehr sich die Schwere des Zeuges im Verhältniss zu dem eingeschlossenen Gase vermindert. Ein kleiner Ballon von Goldschlägerhäutchen von 6 Zoll Durchmesser wiegt etwa 35 — 36 Gran, mit Wasserstoffgas gefüllt wiegt er 41 Gran, das darin eingeschlossene Gas wiegt sonach 5 Gran. Das Volumen atmosphärischer Luft dagegen, welches diesen 5 Gran Wasserstoff nebst dem Goldschlägerhäutchenballon entspricht, wiegt 50—51 Gran, der Luftballon ist daher um etwa 10 Gran leichter, wie ein gleiches Volumen Luft, und steigt daher mit der Kraft dieser zehn Grane in die Höhe. Je grösser der Ballon und je mehr das eingeschlossene Wasserstoffgas beträgt, mit desto grösserer Kraft steigt er in die Höhe, und desto grössere Lasten vermag er zu tragen.

Auf dem geringen specifischen Gewichte des Wasserstoffgases beruht die Aeronautik.

Das Wasserstoffgas hat ein sehr bedeutendes Lichtbrechungsvermögen, es bricht die Lichtstrahlen $6^1/_2$ mal stärker wie die atmosphärische Luft. Eine der wesentlichsten Eigenschaften des Wasserstoffgases ist ferner seine leichte Entzündlichkeit. Es ist brennbar, d. h. es vermag sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwickelung zu verbinden, es muss aber zu diesem Behufe bis zu einem gewissen Grade erhitzt, d. h. angezündet werden. Dies geschieht, indem man dem Gase, welches natürlich mit dem Sauerstoffe in Berührung sein muss, einen brennenden Körper nähert. Die Flamme des brennenden Wasserstoffgases ist blassgelb und wenig leuchtend, die durch die Verbrennung des Wasserstoffs erzeugte Hitze ist aber ausserordentlich gross, und am bedeutendsten, wenn das Gas nicht in atmosphärischer Luft, sondern in reinem Sauerstoffgas verbrennt. Das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs ist jene Sauerstoffverbindung desselben, die wir Wasser nennen. Wenn man das Wasserstoffgas aus einer Röhre mit feiner, offener Spitze ausströmen lässt und man nähert der Oeffnung einen brennenden Körper, so entzündet sich das Gas und brennt mit kleiner Flamme, nähert man einer mit Wasserstoffgas gefüllten Flasche einen brennenden Spahn z. B., so brennt es sehr langsam aus der Mündung heraus, nämlich nur da, wo es mit dem Sauerstoffe der aussen befindlichen atmosphärischen Luft in Berührung kommt. Man kann die Verbrennung beschleunigen, wenn man das Gas an der Mündung der Flasche anzündet und hierauf langsam Wasser in die Flasche giesst. Das Gas wird dadurch aus der Flasche verdrängt und brennt neben dem Wasser an der Mündung fort, bis die Flasche mit Wasser gefüllt ist. Der Grund, warum das aus einer feinen Oeffnung ausströmende Gas nur an dieser brennt, wenn es angezündet wird, und sich die Verbrennung nicht in das Entwickelungsgefäss fortpflanzt, ist sogleich einleuchtend, wenn man das Wesen des Verbrennungsprocesses ins Auge fasst. Da die Verbrennung des Wasserstoffs darin besteht, dass er sich, wenn er bis zu einem gewissen Grade erhitzt,

Er bricht das Licht sehr stark, und ist brennbar.

Das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs ist Wasser.

Digitized by Google

d. h. angezündet wird, mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft unter Licht- und Wärmeentwickelung verbindet, so ist es klar, dass er nur da brennen kann, wo die Berührung mit dem Sauerstoffe stattfindet, und das ist natürlich nur an der Mündung der Röhre, wo das Gas in die Luft austritt, der Fall, da der Raum im Entwickelungsgefässe und der Gasleitungsröhre nur mit Wasserstoff gefüllt ist. Aus demselben Grunde brennt auch eine mit Wasserstoffgas gefüllte Flasche, wenn sie geöffnet und ein brennender Körper genähert wird, nur an der Mündung fort, da nur hier das Gas mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt.

Knallgas

Wenn das Wasserstoffgas aber vor dem Anzünden mit so viel atmosphärischer Luft gemengt wird, dass der Sauerstoff der letzteren zur vollständigen Verbrennung des Wasserstoffs hinreicht, so verbrennt derselbe nach dem Anzünden plötzlich durch die ganze Masse hindurch mit sehr heftigem Knall, unter Explosion, wie man sich ausdrückt. Noch viel heftiger ist der Knall, wenn man das Wasserstoffgas, statt mit atmosphärischer Luft, mit reinem Sauerstoffgas, und zwar genau in jenem Verhältniss mengt, in welchem sich diese beiden Gase miteinander zu Wasser, dem Verbrennungsproducte des Wasserstoffs, vereinigen. Dieses Verhältniss ist gegeben, wenn man genau 2 Volumina oder Maasstheile Wasserstoff mit 1 Volumen Sauerstoffgas mengt. Ein solches Gemenge explodirt angezündet mit furchtbarem Knall, und wenn der Versuch in nicht zu kleinem Massstabe angestellt wird, mit Zertrümmerung der Gefässe. Dies ist namentlich bei Glasgefässen der Fall, und man muss daher, wenn man letztere zu dem Versuche anwendet, dieselben vorher mit einem Tuche umwickeln, um nicht durch die umhergeschleuderten Glasscherben verwundet zu werden. Der Knall bei diesen Versuchen rührt davon her, dass das Wasser, welches durch die Verbrennung der beiden Gase entsteht, durch die heftige Hitze bei der Verbrennung dampfförmig werdend, zu einem weit grösseren Volumen, als die gemengten Gase einnahmen, ausgedehnt wird, indem es sich aber ebenso rasch wieder abkühlt und zusammenzieht, entsteht ein leerer Raum, den die Luft, gewaltsam nachstürzend, wieder ausfüllt. Er wird sonach in ähnlicher Weise erzeugt wie der Knall, der entsteht, wenn man die Hülse eines gut schliessenden Pennals schnell abzieht (Berzelius). Wegen seiner Eigenschaft, mit so grosser Heftigkeit zu explodiren, hat das aus zwei Volumina Wasserstoff und einem Volumen Sauerstoff bestehende Gasgemisch den Namen Knallgas oder Knallluft erhalten. Im weitern Sinne aber versteht man unter Knallluft jedes aus Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft befindliche Gasgemenge. Letzteres ist stets in den Apparaten, aus welchen Wasserstoffgas entwickelt wird, im Anfange der Gasentwickelung enthalten, denn da diese Apparate vor der Entwickelung zum Theil mit atmosphärischer Luft gefüllt sind, so mischt sich, so lange durch die fortdauernde Entwickelung des Wasserstoffs diese Luft nicht vollständig aus dem Apparate ausgetrieben ist, derselben das sich entwickelnde Wasserstoffgas bei und er-

ist ein Gemenge von 2 Vol. Wasserstoff- und 1 Vol. Sauerstoffgas,

ein solches Gemenge explodirt angezündet mit furchtbarem Knall.

Digitized by Google

Vorsicht beim Anzünden des Wasserstoffgases.

zeugt so ein explosives Gasgemisch. Bei Experimenten mit Wasserstoffgas, wobei letzteres angezündet werden soll, ist es daher erste und unabweisbare Regel, mit dem Anzünden des aus einer Röhre ausströmenden Gases so lange zu warten, bis man voraussetzen kann, dass alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist. Thut man dies nicht, so pflanzt sich die Entzündung von der Ausströmungsöffnung aus in das Innere des Apparates fort, der sofort durch die stattfindende Explosion zerschmettert wird. Durch die Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaassregel haben sich schon manche Unglücksfälle ereignet.

Grosse Hitze bei der Verbrennung des Wasserstoffs.

Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass die bei der Verbrennung des Wasserstoffs stattfindende Wärmeentwickelung sehr bedeutend ist. Bei der Verbrennung desselben entwickelt sich nach angestellten Versuchen so viel Wärme, als nöthig wäre, um das 315,2fache Gewicht des Wasserstoffs von Eis zu schmelzen. Eine noch viel grössere Hitze aber entsteht bei der Verbrennung des Knallgases, oder bei der Verbrennung des Wasserstoffs in Sauerstoffgas. Die dabei auftretende Hitze ist die grösste, die man auf chemischem Wege überhaupt hervorzubringen im Stande ist, und bewirkt das Schmelzen von Körpern, die in den höchsten Hitzegraden unserer Oefen nicht die geringste Veränderung erleiden. Die Apparate, welche dazu dienen, um Knallgas zur Erzeugung der gedachten Hitze in gefahrloser Weise zu verbrennen, heissen Knallgasgebläse und werden weiter unten näher beschrieben werden.

Die Entzündung des Knallgases erfolgt auch durch die blosse Berührung mit gewissen festen Körpern, vorzugsweise mit Platinschwamm.

Die Entzündung des Knallgases oder eines aus Wasserstoff und atmosphärischer Luft bestehenden explosiven Gasgemisches erfolgt aber nicht bloss durch einen brennenden Körper, sondern auch durch den elektrischen Funken, und sehr merkwürdigerweise auch durch die blosse Gegenwart gewisser fester Körper, ohne dass dabei Erwärmung nöthig wäre. Im höchsten Grade besitzt diese Eigenschaft der sogenannte Platinschwamm, metallisches Platin in sehr feinvertheiltem, schwammig-lockerem Zustande, wie man es durch die Zersetzungen gewisser Platinverbindungen erhält. Senkt man in eine mit Knallgas gefüllte Flasche ein Stück Platinschwamm, so findet beinahe momentan die Explosion statt, gerade so, wie wenn man einen brennenden Körper hineingehalten hätte. Hält man über die feine Oeffnung einer Röhre, aus der Wasserstoffgas ausströmt, in geringer Entfernung ein Stückchen Platinschwamm, so wird letzterer glühend und das Gas entzündet sich. Hierauf beruht die sogenannte Döbereiner'sche Wasserstoffgaszündmaschine. Die Wirkung des Platins in diesen Fällen ist noch nicht genügend aufgeklärt und überhaupt nicht mehr als eine dem Platin eigenthümliche anzusehen, seitdem man weiss, dass ausser Platin auch andere Metalle und nichtmetallische Körper, wie z. B. Glaspulver, die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff, wenngleich zuweilen erst allmählich und ohne Explosion, bewirken. Dergleichen Wirkungen, die unter dem

Digitized by Google

Einflusse eines Körpers erfolgen, der selbst dabei nicht verändert wird, sondern durch seine blosse Gegenwart, durch seinen blossen Contact zu wirken scheint, pflegt man katalytische oder Contactwirkungen zu nennen. Vergl. Einleitung S. 39.

Katalytische oder Contactwirkungen.

Der Wasserstoff ist brennbar oder verbrennlich, er kann aber das Brennen anderer Körper nicht unterhalten. Brennende Körper verlöschen in dem Gase. Er ist ferner bis zu einem gewissen Grade athembar, d. h. er kann mit atmosphärischer Luft gemischt eine Zeitlang ohne Nachtheil eingeathmet werden; er übt keine positiv schädliche Einwirkung aus, allein er kann im reinen Zustande das Athmen der Thiere und der Menschen ebenso wenig unterhalten, wie die Verbrennung der Körper.

Der Wasserstoff kann das Verbrennen der Körper nicht unterhalten.

ebenso wenig das Athmen wirkt aber nicht positiv schädlich auf den Organismus ein.

In Wasser ist das Wasserstoffgas kaum löslich und kann deshalb über Wasser aufgefangen werden.

Vorkommen. Der Wasserstoff findet sich im reinen unverbundenen Zustande in der Natur nicht, ist aber, an andere Elemente chemisch gebunden, einer der verbreitetsten Körper unserer Erdkugel. Er ist nämlich ein Bestandtheil des Wassers, welches 11 Proc. seines Gewichts davon enthält und ausserdem enthalten alle organischen Stoffe, thierische sowohl als pflanzliche, Wasserstoff als wesentlichen Bestandtheil. Von seinem Vorkommen im Wasser ist ebensowohl sein deutscher Name Wasserstoff, als auch die Bezeichnung Hydrogenium (von *υδωρ* und *γενναω*) abgeleitet. Mit anderen Gasarten gemengt, scheinen sich geringe Mengen von Wasserstoff in dem verknisternden Steinsalze von Wieliczka und zuweilen in der Exspirationsluft der Thiere, auch wohl in den Magen- und Darmgasen vorzufinden.

Vorkommen.

Darstellung. Das Wasserstoffgas stellt man am einfachsten durch Abscheidung desselben aus dem Wasser dar. Die Mittel, deren man sich zu diesem Behufe bedient, sind folgende:

Darstellung.

a. Elektricität. Leitet man durch Wasser einen elektrischen Strom, so zerfällt es in seine beiden Bestandtheile, welche beide gasförmig abgeschieden werden. Der Wasserstoff, der elektro-positive Bestandtheil, sammelt sich am negativen, der Sauerstoff, als der elektro-negative Bestandtheil, am positiven Pole an.

durch elektrolytische Zersetzung des Wassers

b. Kalium oder Natrium. Kalium und Natrium sind Metalle, welche eine so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, dass sie dem Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff entziehen, um sich mit demselben zu verbinden, und dadurch den Wasserstoff in Freiheit setzen. Bringt man eines dieser beiden Metalle mit Wasser zusammen, so verschwindet es allmählich, indem es sich mit dem Sauerstoff des Wassers verbindet, das gebildete Oxyd löst sich im überschüssigen Wasser auf und der Wasserstoff, der sich mit grosser Heftigkeit entwickelt, wird frei. Der Vorgang wird durch folgende Formelgleichung ausgedrückt:

durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Wasser

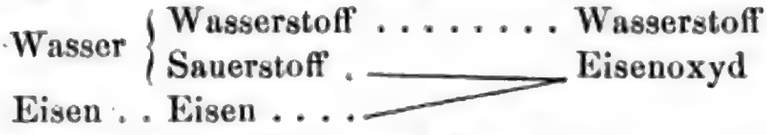
$$K + HO = KO + H.$$

Digitized by Google

Der Vorgang bietet daher ein Beispiel der einfachen Wahlverwandtschaft dar.

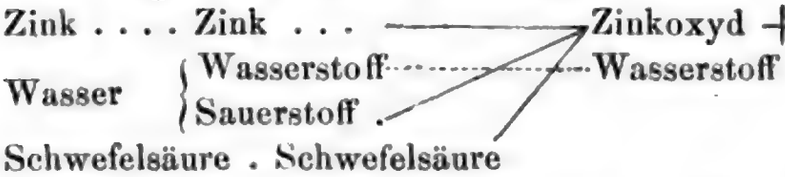
Darstellung durch Leiten von Wasserdampf über glühendes Eisen.

c. Durch glühendes Eisen. Die Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff ist nicht so gross, dass dieses Metall dem Wasser den Sauerstoff ohne Anwendung von Wärme entziehen könnte. Leitet man aber über glühendes Eisen Wasserdampf, so verbindet sich der Sauerstoff mit dem Eisen und der Wasserstoff wird in Freiheit gesetzt. Der Vorgang wird durch folgendes Schema versinnlicht:



durch Einwirkung von Wasser und Schwefelsäure auf Zink oder Eisen.

d. Indem man metallisches Zink oder Eisen mit einem Gemenge von Wasser und Schwefelsäure übergiesst. Der Vorgang hierbei ist folgender: Das Zink allein vermag das Wasser nicht zu zersetzen, da die Verwandtschaft des Zinks zum Sauerstoff dazu nicht gross genug ist. Die Schwefelsäure aber hat eine sehr grosse Verwandtschaft zur Sauerstoffverbindung des Zinks: zum Zinkoxyd; indem nun zu dem Gemenge von Zink und Wasser Schwefelsäure kommt, disponirt dieselbe gewissermassen das Zink, sich mit dem Sauerstoffe des Wassers zu vereinigen, wobei Zinkoxyd gebildet wird. Das Zinkoxyd aber vereinigt sich sogleich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Zinkoxyd, oder Zinkvitriol: einem Salze, und der Wasserstoff wird in Freiheit gesetzt. Ganz ähnlich verhält sich die Sache, wenn man statt des Zinks Eisen nimmt. Der Vorgang wird durch folgendes Schema versinnlicht:



In Aequivalenten ausgedrückt haben wir die Formel:

$$Zn + HO + SO_3 = ZnO, SO_3 + H.$$

Wenn das Zink nicht vollkommen rein ist, so besitzt das bei dieser Darstellungsweise sich abscheidende Wasserstoffgas einen unangenehmen Geruch, der von einer geringen Menge dem Wasserstoffe beigemengter fremder Gase herrührt. Auch das durch Behandlung von Eisen mit Wasser und Schwefelsäure dargestellte Wasserstoffgas besitzt einen ähnlichen Geruch, und ist nicht vollkommen rein.

Affinitätsverhältnisse des Wasserstoffs.

Der Wasserstoff hat eine viel geringere Affinität zu anderen Elementen wie der Sauerstoff, und man kennt daher auch nicht so viele Verbindungen des Wasserstoffs, als vom Sauerstoff bekannt sind. Die grösste Affinität zeigt der Wasserstoff zum Sauerstoff und zum Chlor, mit denen er sich unter Licht- und Wärmeentwickelung verbindet. Mit mehreren Metalloiden bildet er Verbindungen, die die wesentlichsten Charaktere der Säuren besitzen und die zum Unterchiede von den sauren Oxyden, den sogenannten Sauerstoffsäuren, den Namen Wasserstoffsäuren er-

Wasserstoffsäuren.

Digitized by Google

halten haben. Zu den meisten Metallen hat der Wasserstoff so gut wie keine Affinität. Vermöge seiner Affinität zum Sauerstoff ist der Wasserstoff ein gutes Reductionsmittel, er besitzt kräftig reducirende Eigenschaften, d. h. wenn er mit Sauerstoffverbindungen unter geeigneten Bedingungen zusammengebracht wird, so entzieht er letzteren den Sauerstoff, indem er mit diesem sich vereinigend Wasser bildet. Vorzugsweise Metalloxyde werden durch Wasserstoff in der Wärme leicht reducirt. Auch Chlor- und Schwefelmetalle zersetzt er häufig in ähnlicher Weise, indem er sich mit dem Chlor und Schwefel dieser Verbindungen vereinigt und so die Metalle frei macht.

Der Wasserstoff wirkt reducirend.

Geschichtliches. Das Wasserstoffgas war unter dem Namen brennbare Luft als eine durch Behandlung gewisser Metalle mit verdünnten Säuren sich entwickelnde Gasart schon im 16ten Jahrhundert von Paracelsus gekannt. Cavendish und Watt zeigten 1781, dass das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs Wasser sei, dass sonach sich durch die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoffe Wasser bilde. Lavoisier dagegen lehrte zuerst das Wasser in seine beiden Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff, scheiden.

Geschichtliches.

Chemische Technik und Experimente.

Die Methode der Darstellung des Wasserstoffgases durch Zersetzung des Wassers mittelst Kalium oder Natrium ist nicht vortheilhaft, aber um die Zersetzung des Wassers zu veranschaulichen für einen Collegienversuch sehr geeignet. Man verfährt dabei wie folgt:

Darstellung des Wasserstoffs durch Zersetzung des Wassers mittelst Natrium.

Ein mit Wasser gefüllter Glascylinder wird umgestürzt auf die Brücke der pneumatischen Wanne gebracht. Man nimmt hierauf ein Stückchen Natrium, reinigt es so gut wie möglich von dem anhängenden Steinöl, und schiebt es in ein an beiden Seiten offenes Cautchoukröhrchen; man verschliesst das Röhrchen an beiden Enden mit den Fingern, bringt dann das eine Ende des Röhrchens unter den Glascylinder, und schiebt das Natriumstückchen vor, welches sogleich in dem Cylinder in die Höhe steigt, da es leichter wie Wasser ist. Das Wasserstoffgas entwickelt sich mit grosser Heftigkeit, und verdrängt einen Theil des Wassers im Cylinder. Frei kann man das Natrium deshalb nicht wohl unter den Cylinder bringen, weil es, so wie es mit Wasser in Berührung kommt, einem sogleich entschlüpft, mag man es mit den Fingern oder einer Pincette halten. Fig. 15 versinnlicht die ganze Vorrichtung.

Fig. 15.

Um Wasserstoffgas durch die Einwirkung von glühendem Eisen auf Wasserdampf darzustellen, füllt man einen an beiden Enden offenen Flintenlauf mit Spiralen rostfreien Eisendrahts, oder auch wohl mit kleinen eisernen Stiften, die aber oxydfrei sein müssen, und steckt den Flintenlauf durch einen Ofen, so dass die beiden Enden des Flintenlaufs aus dem Ofen hervorragen. An das eine Ende befestigt man hierauf mittelst eines durchbohrten Korkes eine kleine, zur Hälfte mit Wasser gefüllte Retorte, an das andere Ende in gleicher Weise ein Gasleitungsrohr, welches in das Wasser der pneumatischen Wanne taucht. Der Flintenlauf, so weit er im Ofen liegt, wird

aus Wasserdampf und glühendem Eisen.

Digitized by Google

man, Kalium abscheidet. In nun folgenden Gefäß, mit dem Platin $+$, das Platin $-$ Pol der Batterie verbunden, scheidet sich Sauerstoff ab. Das Gefäß, mit dem Platin $+$ Pol verbunden, ist mit einer Lösung von Kaliumsulfat gefüllt, die durch Lackmus rot gefärbt ist. Das Gefäß, mit dem Platin $-$ Pol verbunden, ist mit einer Lösung von Kaliumsulfat gefüllt, die durch Lackmus blau gefärbt ist. Die $+$ Elektrode ist aus Platin, die $-$ Elektrode aus Quecksilber.

Fig. 41.

Elektrolyse von Kaliumsulfat.

Elektrolyse von Kaliumsulfat. Bringt man Kaliumsulfat in Wasser und leitet einen galvanischen Strom durch, so scheidet sich an der Platin $+$ Elektrode Sauerstoff, an der Platin $-$ Elektrode Wasserstoff ab. Die Lösung, welche mit dem Platin $+$ Pol verbunden ist, wird durch Lackmus rot gefärbt, die Lösung, welche mit dem Platin $-$ Pol verbunden ist, wird durch Lackmus blau gefärbt. Die Lösung, welche mit dem Platin $+$ Pol verbunden ist, wird durch Lackmus rot gefärbt, weil sich Schwefelsäure bildet. Die Lösung, welche mit dem Platin $-$ Pol verbunden ist, wird durch Lackmus blau gefärbt, weil sich Kalilauge bildet. Die Gleichung für diesen Vorgang ist:

$$K_2SO_4 + 2H_2O = 2KOH + H_2SO_4 + H_2 + O$$

Kaliumsulfat, Wasser, Kalilauge, Schwefelsäure, Wasserstoff, Sauerstoff.

Elektrolyse von Kaliumsulfat. Bringt man Kaliumsulfat in Wasser und leitet einen galvanischen Strom durch, so scheidet sich an der Platin $+$ Elektrode Sauerstoff, an der Platin $-$ Elektrode Wasserstoff ab. Die Lösung, welche mit dem Platin $+$ Pol verbunden ist, wird durch Lackmus rot gefärbt, die Lösung, welche mit dem Platin $-$ Pol verbunden ist, wird durch Lackmus blau gefärbt. Die Lösung, welche mit dem Platin $+$ Pol verbunden ist, wird durch Lackmus rot gefärbt, weil sich Schwefelsäure bildet. Die Lösung, welche mit dem Platin $-$ Pol verbunden ist, wird durch Lackmus blau gefärbt, weil sich Kalilauge bildet. Die Gleichung für diesen Vorgang ist:

$$K_2SO_4 + 2H_2O = 2KOH + H_2SO_4 + H_2 + O$$

Kaliumsulfat, Wasser, Kalilauge, Schwefelsäure, Wasserstoff, Sauerstoff.

flasche macht eine doppelte Korkbohrung überflüssig. Will man das Gas reiner haben, so lässt man es, bevor man es in die pneumatische Wanne leitet, durch eine zweite Flasche, eine sogenannte Waschflasche, gehen (d. h. eine Flasche, wo das Gas gereinigt, gewaschen wird), welche zur Hälfte mit Kalilauge oder Kalkmilch gefüllt ist. Diese Flüssigkeiten halten nämlich mechanisch mit übergerissene Schwefelsäure, und ausserdem Schwefelwasserstoff, eine gewöhnliche Verunreinigung des auf diesem Wege erzeugten Gases, zurück. Siehe Fig. 19.

Fig. 19.

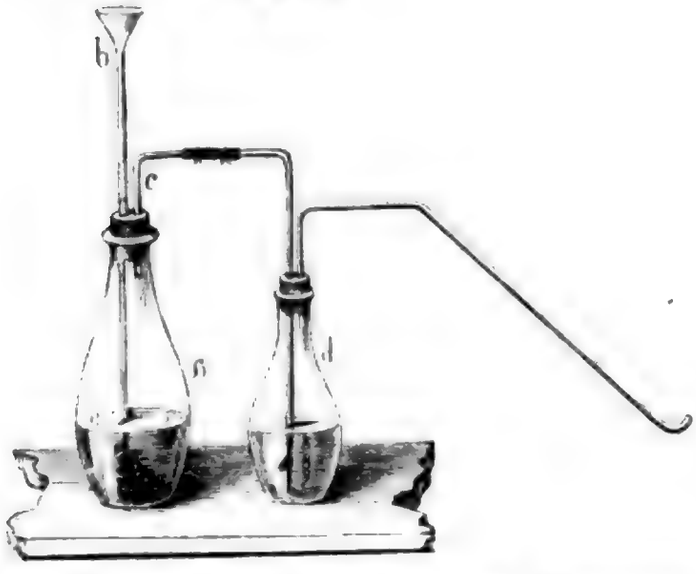
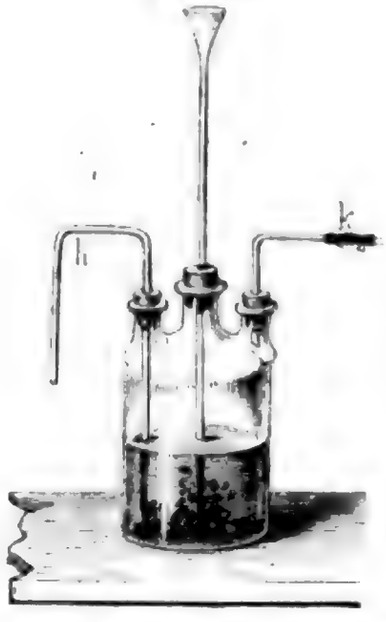


Fig. 20.



Wenn grössere Quantitäten von Wasserstoffgas darzustellen sind, so ist bei den obigen Apparaten der Umstand unangenehm, dass, wenn die Zinkvitriollösung, welche bei der Zersetzung entsteht, eine gewisse Concentration erreicht hat, die Gasentwickelung nur noch sehr träge von Statten geht, auch wenn neue Schwefelsäure nachgegossen wird. Eine sehr zweckmässige Vorrichtung zur Beseitigung dieses Uebelstandes ist vorstehende (s. Fig. 20).

Das Gasentwickelungsgemisch befindet sich in der geräumigen dreihalsigen Flasche (solche mehrhalsige Flaschen heissen Woulf'sche Flaschen); durch den einen Hals oder Tubulus der Flasche geht das Gasleitungsrohr, welches bei *k* eine Cautchoukverbindung hat, durch den mittleren Tubulus die Trichterröhre, und durch den dritten eine zweimal unter einem rechten Winkel gebogene Schenkelröhre, deren längerer Schenkel in die Entwickelungsflasche und unter das Niveau der Flüssigkeit reicht, während der kürzere Schenkel nach aussen mündet. Geht die Gasentwickelung nur noch träge von Statten, so schliesst man die Cautchoukverbindung bei *k* mittelst eines Quetschhahns, oder auch wohl mittelst der Finger; indem dadurch der Austritt des Gases verhindert wird, drückt es auf die Flüssigkeit, und treibt dieselbe durch die Schenkelröhre *h* heraus. Man kann daher die concentrirte Lösung aus dem Apparate entfernen, ohne ihn auseinander zu nehmen, und durch die Trichterröhre wieder Wasser und Schwefelsäure eintragen, wobei man nur dafür zu sorgen hat, dass Zink im Ueberschuss vorhanden ist.

Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass man nur bei Anwendung von vollkommen reinem Zink und reiner Schwefelsäure ein reines Gas erhält; nimmt man käufliches Zink, so ist das Gas durch mehrere Beimengungen verunreinigt, welche dem Gase einen unangenehmen Geruch ertheilen, und die nur schwierig dadurch beseitigt werden können, dass man das Gas durch ein System von Röhren leitet, welche Substanzen enthalten, die diese Verunreinigungen zurückhalten.

Trocknen von Gasen.

Auch bei Anwendung von reinem Zink und reiner Schwefelsäure enthält aber das auf obige Weise dargestellte Wasserstoffgas noch eine Beimengung; es ist näm-

Digitized by Google

lich feucht, d. h. es enthält Wasserdampf beigemengt. Indem nämlich das Gasentwickelungsgemisch sich von selbst erwärmt, wird daraus Wasser dampfförmig, welches sich dem entweichenden Gase beimischt. Wird letzteres dann über Wasser aufgefangen, so nimmt es auch von diesem Wasserdampf auf, da das Wasser bei allen Temperaturen über 0° zum Theil dampfförmig wird. Wenn man daher Wasserstoffgas trocken anwenden will, so muss man es nicht über Wasser, sondern über Quecksilber auffangen, und vorher durch Röhren leiten, welche Substanzen enthalten, die das Wasser begierig zurückhalten. Eine solche Substanz ist das Chlorcalcium. Man giebt dieses in groben Stücken in ein langes und weiteres Glasrohr, welches man zwischen der Gasleitungsröhre und dem Gasentwickelungsapparate einfügt. S. Fig. 21.

Fig. 21.

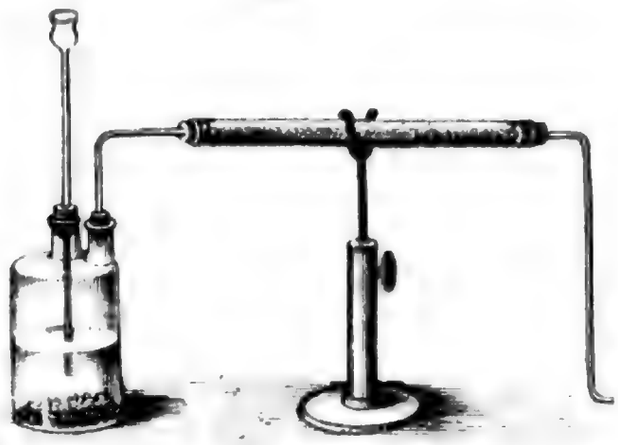
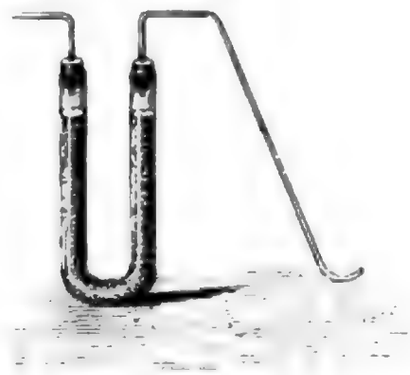


Fig. 22.



Statt des Chlorcalciums kann man auch concentrirte Schwefelsäure anwenden eine Substanz, welche wo möglich noch begieriger wie Chlorcalcium Feuchtigkeit aufnimmt. Die einfachste Art der Anwendung besteht darin, dass man Bimstein in kleinen Stücken mit Schwefelsäure befeuchtet in einem Thontiegel ausglüht, hierauf abermals mit concentrirter Schwefelsäure tränkt, und den Bimstein hierauf in eine der Raumersparniss wegen Uförmig gebogene Röhre, Fig. 22, giebt, welche man zwischen dem Gasentwickelungsapparate und der Gasleitungsröhre einschaltet.

Experimente mit Wasserstoff.

Beim Auffangen des Wasserstoffgases über Quecksilber verfährt man genau so, wie beim Auffangen der Gase über Wasser. Die Wannen sind aber des hohen Preises des Quecksilbers wegen kleiner, und entweder aus Marmor, Porzellan oder Gusseisen verfertigt.

Experimentelle Beweise:

Um das geringe specifische Gewicht des Wasserstoffs anschaulich zu machen, verfährt man am einfachsten auf folgende Weise:

dass Wasserstoff sehr leicht,

Eine mit einer Metallfassung und Hahnstellung versehene Rindsblase wird zuerst durch Zusammendrücken und Aussaugen von der darin enthaltenen atmosphärischen Luft möglichst entleert, und hierauf mit Wasserstoffgas gefüllt, indem man sie an einen mit Wasserstoff gefüllten Gasometer, oder auch wohl an den Gasentwickelungsapparat, Fig. 21, anfügt, und so lange Wasserstoffgas einleitet, bis sie damit gefüllt ist. Man schliesst hierauf den Hahn, schraubt an die Fassung eine enge Röhre, und taucht das Ende derselben in concentrirtes Seifenwasser dergestalt, dass ein Tropfen davon an der Mündung hängen bleibt. Oeffnet man nun den Hahn, und drückt sehr behutsam die Blase zusammen, so bilden sich an der Mündung mit Wasserstoff gefüllte Seifenblasen, die sich ablösen und in die Höhe steigen, wenn sie eine gewisse Grösse erlangt haben, und nicht durch zu starkes Drücken platzen. Man kann sie in der Luft anzünden, und dadurch zugleich die Verbrennlichkeit des Wasserstoffs zeigen. Fig 23 zeigt die gefüllte Blase mit der daran geschraubten engen Röhre.

Die gute Ablösung der Seifenblasen wird erleichtert, wenn man in die Mündung der dann nicht zu engen Glasröhre einen Strohhalm steckt, den man an seinem

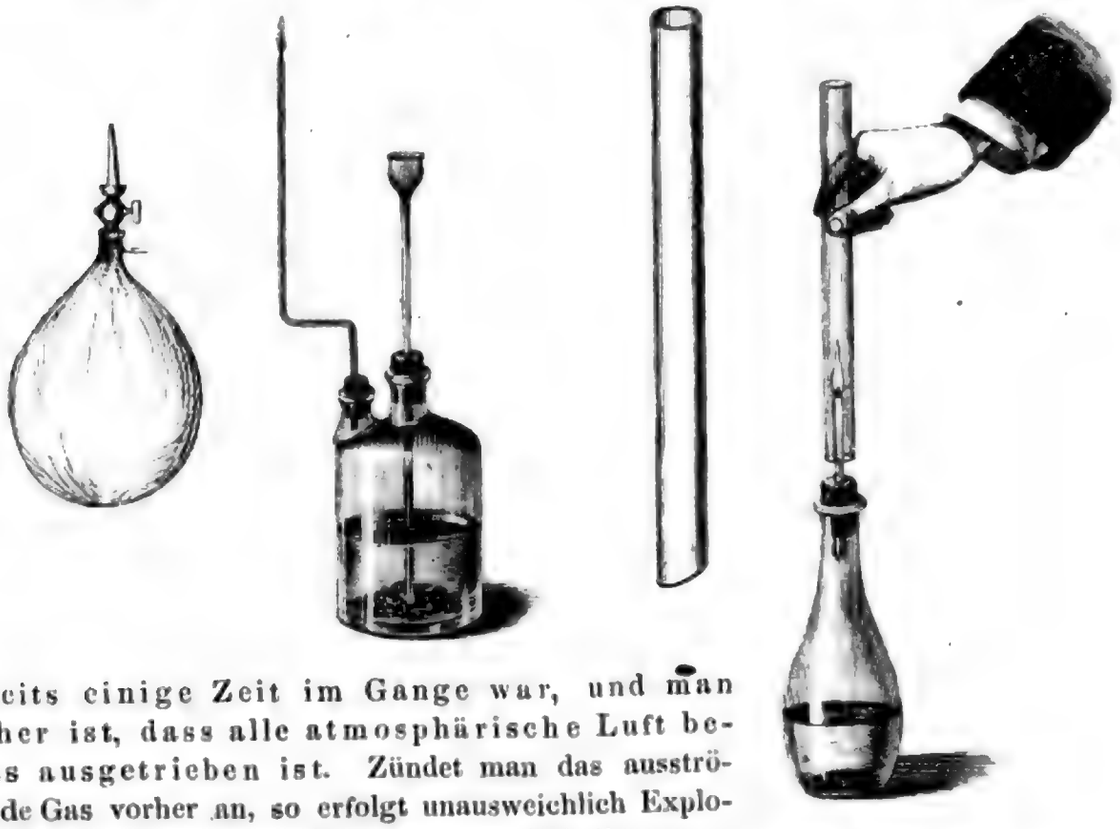
Digitized by Google

freien Ende sternförmig ausgefalzt hat, so dass er gewissermassen ein Schälchen bildet, in welchem die Seifenblasen ruhen.

Um durch das Steigen eines Luftballons im Kleinen die Leichtigkeit des Wasserstoffgases zu zeigen, füllt man einen mindestens 6 Zoll im Durchmesser habenden Ballon von Goldschlägerhäutchen oder Collodium, wie man selbe im Handel bekommt, nachdem man ihn sorgfältig von aller Luft entleert hat, mit vollkommen trockenem Wasserstoffgase, indem man ihn gut zusammengedrückt mit seiner Oeffnung an den Gasentwickelungsapparat Fig. 21, oder auch wohl an einen mit Wasserstoffgas gefüllten Gasometer anfügt, nachdem man in letzterem Falle zwischen dem Gasometer und dem Ballon zum Trocknen des Gases eine Chlorcalciumröhre angebracht hat. Ist der Ballon gefüllt, so unterbinde man ihn mit einem seidenen Bändchen, und streife ihn ab. Er steigt, sich selbst überlassen, bis an die Zimmerdecke, und erhält sich dort so lange, bis durch seine Poren Wasserstoff aus-, und atmosphärische Luft eintritt. Dass der Wasserstoff ein brennbares Gas ist, lässt sich am einfachsten mittelst des beistehenden Apparates, Fig. 24, zeigen, dessen Einrichtung keiner näheren Beschreibung bedarf. Man zündet das aus der Mündung der bayonettförmigen Röhre ausströmende Gas an, wenn die Gasentwickelung

dass er brennbar.

Fig. 23. Fig. 24. Fig. 25. Fig. 26.



bereits einige Zeit im Gange war, und man sicher ist, dass alle atmosphärische Luft bereits ausgetrieben ist. Zündet man das ausströmende Gas vorher an, so erfolgt unausweichlich Explosion und Zertrümmerung des Apparates. Bei diesem, so wie bei allen derartigen Versuchen, wo ausströmende Gase angezündet werden sollen, ist es zweckmässig, das in die Entwickelungsflasche reichende Ende der Glasröhre, durch welche das Gas ausströmt, schräg abzuschneiden, wie es Fig. 25 veranschaulicht; dadurch wird vermieden, dass die untere Oeffnung durch das sich bald in Tropfen verdichtende Wasser verstopft wird, indem sich stets ein Tropfen Wasser vorschiebt und dadurch die regelmässige Ausströmung des Gases unterbricht.

Hält man über den obigen, oder einen noch einfacheren Wasserstoffentwickelungsapparat, wie ihn Fig. 26 zeigt, nachdem man das Gas angezündet hat, einen kleinen vollkommen trockenen, nicht zu engen Glascylinder, wie es in der obenstehenden Figur ebenfalls versinnlicht ist, oder in Ermangelung eines solchen Cylinders eine enge und lange Flasche, so entsteht ein eigenthümlicher, durchdringender Ton, der

Chemische Harmonika.

Digitized by Google

höher oder tiefer ist, je nachdem der Cylinder höher oder tiefer gehalten wird, und ebenso je nach der Weite des Cylinders, den man anwendet. Dieses Phänomen hat man die chemische Harmonika genannt. Nothwendige Bedingungen zum Gelingen des Versuches sind, dass die Gasentwickelung bis zu einem gewissen Grade schwach, die Oeffnung der Röhre eng, und der Cylinder nicht zu niedrig sei.

Diese Erscheinung ist lange gänzlich unerklärt geblieben, gegenwärtig aber nimmt man nach den Versuchen Faraday's an, dass sie durch eine Reihe kleiner, in unmerklichen Intervallen erfolgender Detonationen hervorgebracht werde, indem sich das ausströmende Wasserstoffgas mit der Luft des Cylinders mischt.

Die Verbrennlichkeit des Wasserstoffgases kann man auch in der Art zeigen, dass man eine mit Wasserstoffgas gefüllte Flasche öffnet, und der Mündung derselben einen brennenden Spahn nähert. Giesst man hierauf Wasser in die Flasche, so brennt das Gas neben dem Wasser heraus. Diese beiden Versuche zeigen auch, dass die Verbrennung des Wasserstoffs nur da erfolgt, wo er mit dem Sauerstoffe der Luft in Berührung kommt; dasselbe lehrt der Versuch, durch welchen man scheinbar Sauerstoff in Wasserstoffgas brennen lässt.

Experimentelle Beweise, dass die Verbrennung nur an der Berührungsstelle der Gase stattfindet,

Um diesen Versuch anzustellen, füllt man eine ziemlich grosse Flasche mit Wasserstoffgas, hebt sie aus der pneumatischen Wanne mit nach unten gerichteter Oeffnung heraus, und zündet das Gas an. Man führt hierauf eine Gasleitungsröhre in die Flasche, aus deren Mündung ein schwacher Strom von Sauerstoffgas ausströmt, und welche an passender Stelle einen die Mündung der Flasche lose verschliessenden Kork trägt. Der Sauerstoff fängt dann gleichsam Feuer von der Flamme in der Mündung der Flasche während des Hinaufführens, und brennt dann scheinbar weiter fort. Der Kork löscht dabei die Flamme in der Mündung der Flasche aus, darf aber nur lose schliessen, um dem durch die Hitze sich ausdehnenden Gase einen Ausweg zu gestatten. Der Versuch zeigt im Grunde nur, dass das Feuer an der Berührungsfläche der Gase entsteht, und auch hier ist es der Wasserstoff, der brennt. Das Product der Verbrennung des Wasserstoffs in der Luft, oder im Sauerstoffgase ist Wasser. Dies lässt sich durch einen einfachen Versuch beweisen.

dass das Product der Verbrennung Wasser ist,

Fügt man nämlich an den in Fig. 21 abgebildeten Wasserstoffentwickelungsapparat eine Glasröhre mit feiner Oeffnung an, der man zweckmässig die in untenstehender Figur 27 abgebildete Form gibt, zündet das ausströmende Wasserstoffgas an, und hält nun über die Flamme des Gases eine vollkommen trockene Glasglocke, wie es Fig. 27 zeigt, so beschlägt sich die Glocke alsbald mit Wassertropfen, die allmählich zusammenfliessen, und in einer untergestellten Schale gesammelt werden können. Damit aber der Versuch beweisend sei, ist es nöthig, das Gas vorher durch Chlorcalcium zu trocknen, wie es im Apparate Fig. 27 auch angedeutet ist, weil sonst

Fig. 27.

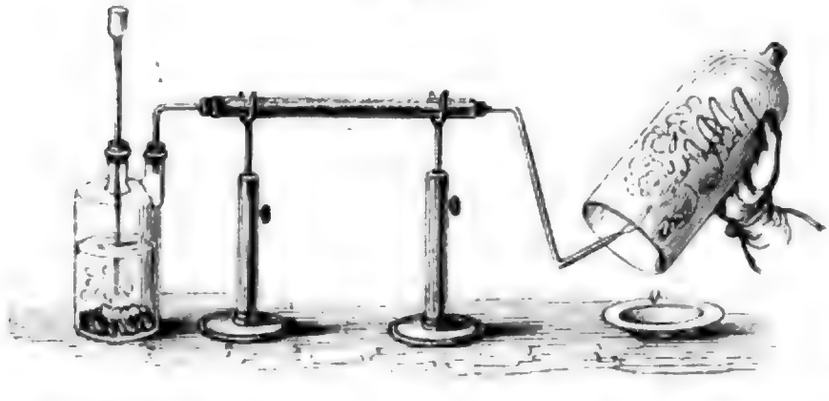
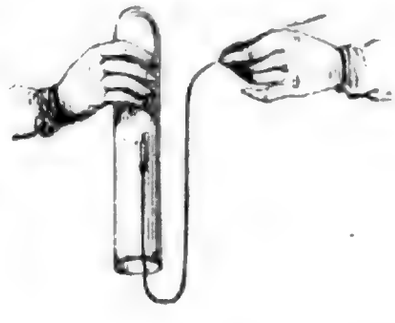


Fig. 28.



der Einwand gemacht werden konnte, das Wasser stamme von der aus der Entwickelungsflasche mit übergerissenen Feuchtigkeit.

Digitized by Google

Das Wasserstoffgas ist zwar brennbar, unterhält aber das Verbrennen anderer Körper nicht. Füllt man einen Cylinder mit Wasserstoffgas, hebt ihn aus der pneumatischen Wanne mit der Mündung nach abwärts gekehrt heraus, und führt sogleich, wie Fig 28 es zeigt, ein an einem umgebogenen Drahte befestigtes Wachskerzchen angezündet in den Cylinder hinauf, so wird das Gas an der Mündung dadurch entzündet, aber die Kerze verlischt oberhalb der brennenden Gasschicht.

dass der Wasserstoff das Verbrennen anderer Körper nicht unterhält.

Die bequemste Art, um die Entzündung und Explosion des Knallgases zu zeigen, ist folgende, die sich auch durch ihre vollkommene Gefahrlosigkeit empfiehlt: Man füllt eine an ihrem oberen Ende mit einer Metallfassung und einem Hahn *s* versehene Glasglocke *c*, nachdem der Hahn natürlich geschlossen, und die Glocke mit Wasser gefüllt ist, auf die gewöhnliche Weise in der pneumatischen Wanne zu zwei Drittheilen mit Wasserstoffgas, und lässt dann in selbe noch so viel Sauerstoffgas aus einem Gasometer etc. eintreten, bis sie mit dem Gasgemische vollständig gefüllt ist.

Entzündung des Knallgases auf gefahrlose Weise.

Fig. 29.

Hierauf schraubt man an das obere Ende der Glocke, ohne den Hahn zu öffnen, eine mit einem Hahn *r* versehene Metallfassung, an die eine vorher gut in Wasser aufgeweichte und durch Drücken von Luft befreite Blase *v* luftdicht angefügt ist, öffnet sodann die Hähne und drückt die Glocke in das Wasser der pneumatischen Wanne herab, wodurch das Gasgemisch in die Blase getrieben wird. Reicht die in der Glocke befindliche Gasmenge zur Füllung der Blase nicht hin, so schliesst man die Hähne, füllt die Glocke wie oben ein zweites Mal mit dem Gasgemisch, und lässt nach abermaligem Oeffnen der Hähne auf die beschriebene Weise eine neue Quantität des Gasgemisches in die Blase treten. Hierauf schliesst man wieder die Hähne, schraubt die Blase sammt der dazu gehörigen Metallfassung ab, und schraubt an letztere nun eine feine Glasröhre. Bringt man nun die Mündung der letzteren in eine mit concentrirtem Seifenwasser gefüllte grosse Porzellanschüssel, öffnet hierauf den Hahn, und treibt durch Drücken der Blase das Gas in das Seifenwasser, so erheben sich in letzterem, einen grossblasigen Schaum bildend, zahlreiche mit Knallgas gefüllte Seifenblasen, die, nach Entfernung der Blase mit einem glimmenden Spahn berührt, mit Feuererscheinung und furchtbarem Knall verbrennen. Man muss die an die Blase gefügte Glasröhre vor dem Anzünden aus dem Seifenwasser herausziehen, und den Hahn wieder schliessen, damit sich die Entzündung nicht in das Innere der Blase fortpflanzt.

Will man mit Knallgas gefüllte kleine Glasflaschen anzünden, so muss man sie vorher mit einem Tuche umwickeln; wählt man sie ziemlich gross, so werden sie meist zerschmettert.

Um die Entzündung des Knallgases durch Platinschwamm zu zeigen, füllt man ebenfalls kleine Glasflaschen mit Knallgas, indem man sie zu zwei Drittheilen mit Wasserstoff und zu einem Drittheil mit Sauerstoff füllt, umwickelt sie sorgfältig mit einem Tuche, und führt einen an einem ziemlich langen, an einem Ende nach abwärts gebogenen Stabe befestigten Platinschwamm in das Gas.

durch Platinschwamm.

Um das Erglühen des Platinschwammes, wenn auf selben in der Luft Wasserstoffgas strömt, anschaulich zu machen, genügt es, nahe an die Mündung eines Wasserstoffgasentwickelungsapparates, am zweckmässigsten des in Fig. 25 abgebildeten ein Stückchen Platinschwamm zu halten. Am anschaulichsten wird aber dieses Factum durch die Döbereiner'sche Wasserstoffgas-Zündmaschine, Fig. 30 (a. f. S.).

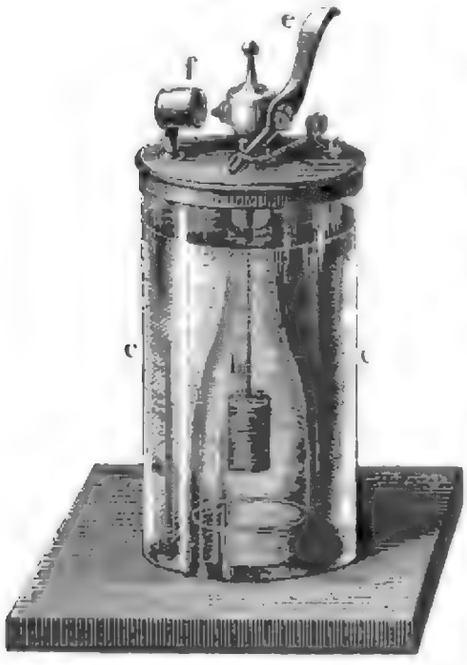
Döbereiner's Zündmaschine.

Der in der Glocke *b* befindliche Zinkblock kommt so lange nicht mit der verdünnten Schwefelsäure im Glase *c* in Berührung, als der Hahn *e* der das Glas *c* schliessenden übergreifenden Metallfassung geschlossen bleibt, da die Glocke *b* at-

Digitized by Google

mosphärische Luft enthält, welche das Eindringen der Schwefelsäure hindert. Wird aber der Hahn *e* geöffnet, so entweicht die Luft, die Schwefelsäure tritt in die Glocke *b*, kommt mit dem Zinkblock in Berührung, und die Wasserstoffgasentwickelung beginnt. Wird der Hahn wieder geschlossen, so sammelt sich das Wasserstoffgas in der Glocke an. Lässt man nun dieses Wasserstoffgas durch Oeffnen des Hahns auf den Platinschwamm bei *f* strömen, so wird er sogleich glühend, und das Gas entzündet sich.

Fig. 30.

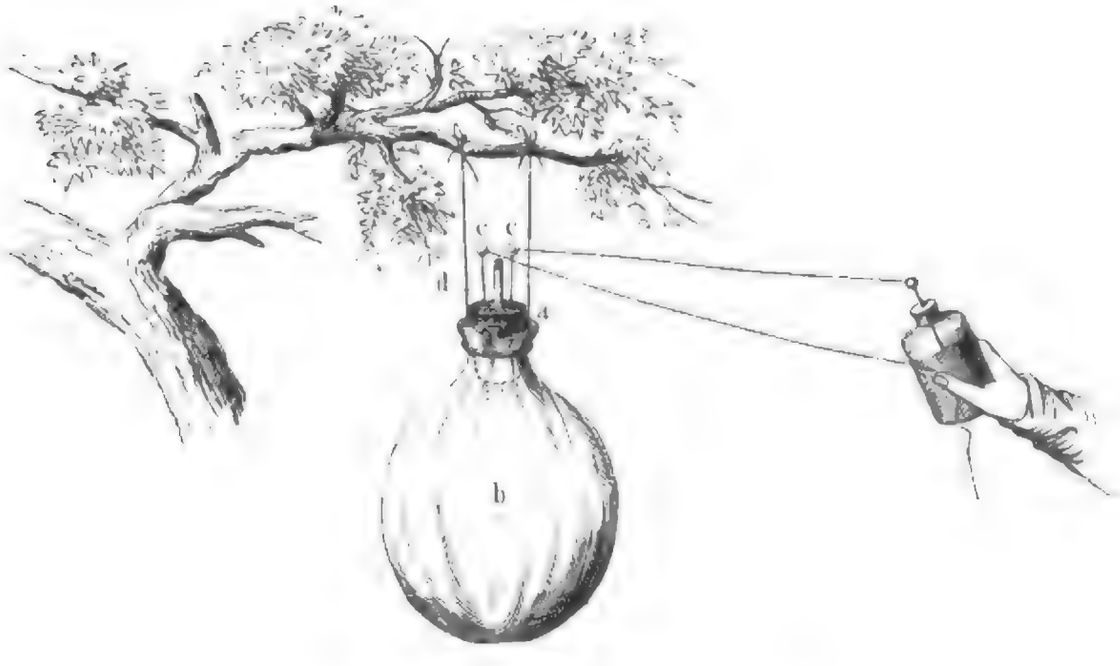


Knallgas entzündet sich durch den elektrischen Funken.

Die Entzündung des Knallgases durch den elektrischen Funken bewerkstelligt man am besten auf folgende in Fig. 31 versinnlichte Weise.

Eine vorher möglichst von atmosphärischer Luft entleerte Blase *b* ist mit einem Korke *a* luftdicht verbunden, durch welchen in das Innere derselben zwei Messingdrähte *c c* eingeführt sind, die an ihrem oberen Ende in kleine Kugeln endigen, während ihre unteren Enden etwas gegeneinander umgebogen werden. Durch den Kork *a* geht ferner eine Glasröhre *d* in das Innere der Blase. Durch diese Glasröhre füllt man die Blase aus einem Gasometer oder dergleichen mit Knallgas an, verschliesst hierauf das obere Ende der Glasröhre luftdicht, und hängt die Blase an einen Baumast, oder einen beliebigen anderen passenden Gegenstand. Verbindet man hierauf die knopfförmigen Enden der

Fig. 31.



beiden Drähte *c c* mit etwa 15 Schritte langen Metalldrähten, und bringt die Enden der letzteren, wie es Fig. 31 versinnlicht, mit der inneren und äusseren Belegung einer geladenen Leidener Flasche in Verbindung, so schlägt der elektrische Funken von einem Drahtende in der Blase zum andern über (letztere dürfen aber von einander nicht mehr wie ein Paar Linien abstehen), und entzündet das Knallgas, welches mit heftigem Knall und Lichterscheinung verbrennt. Nimmt man zu diesem

Digitized by Google

Wasser, das aus dem Behälter ausfließt, so viel Luft eintritt, als Wasser ausfließt, und umgekehrt.

Die Wirkungsweise ist folgende: Wird der Hahn geöffnet, so fließt Wasser aus dem Behälter, und es tritt Luft durch das Rohr ein. Ist der Hahn geschlossen, so kann weder Wasser noch Luft ein- oder ausfließen, und man hat dadurch einen Behälter für Wasser, der nicht ausläuft.

Als Meßbehälter kann man z. B. einen Zylinder mit einem Hahn verwenden, der mit einer Teilung versehen ist. Man füllt ihn bis zur Teilung 0 des Hahnes, läßt dann Wasser ausfließen und stellt jedesmal, wenn eine Teilung des Hahnes vorüberkommt, die Zeit fest, die verstrichen ist. Man kann dann eine Tabelle aufstellen, aus der man ersieht, wieviel Wasser in einer Sekunde, Minute oder Stunde ausfließt.

Mariotte'sches Ausflußgefäß. Fig. 81.

Dieses zur Herstellt einfacher Ausflußgefäße für einen Ausfluß, bei welchem die Druckhöhe und die Menge ausfließenden Wassers in jedem Augenblicke bekannt ist, dient ein Gefäß, welches mit einem Hahn versehen ist. Der Hahnkegel durchbohrt den Hahn in einer Richtung, die mit der Achse des Hahnes einen Winkel von 45° bildet. Durch diese Bohrung wird ein Glasrohr gesteckt, das mit dem Gefäß durch einen Kork verbunden ist. Das Glasrohr ist mit einer Teilung versehen, die mit der Teilung des Hahnkegels übereinstimmt. Wird der Hahn geöffnet, so fließt Wasser aus dem Gefäß, und es tritt Luft durch das Glasrohr ein. Ist der Hahn geschlossen, so kann weder Wasser noch Luft ein- oder ausfließen, und man hat dadurch einen Behälter für Wasser, der nicht ausläuft.

Als Meßbehälter kann man z. B. einen Zylinder mit einem Hahn verwenden, der mit einer Teilung versehen ist. Man füllt ihn bis zur Teilung 0 des Hahnes, läßt dann Wasser ausfließen und stellt jedesmal, wenn eine Teilung des Hahnes vorüberkommt, die Zeit fest, die verstrichen ist. Man kann dann eine Tabelle aufstellen, aus der man ersieht, wieviel Wasser in einer Sekunde, Minute oder Stunde ausfließt.

dann die Verbrennung in einem viel kleineren Raume vor sich geht. Man stellt den Hahn *e* so, dass nicht mehr Sauerstoff ausströmt, als eben erforderlich ist, um die Wasserstoffgasflamme möglichst klein zu machen. Hält man in diese Flamme nun einen Platindraht, so schmilzt er wie Wachs ab, ebenso schmilzt Pfeifenthon, Quarz, Kalk. Hält man den Platindraht ziemlich lange in die Flamme, so verdampft er sogar unter Funkensprühen.

Drummond's Licht.

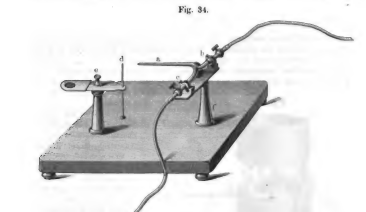
Ausser diesen durch die intensive Hitze bewirkten Erscheinungen kann man durch die Knallgasflamme auch ein sehr intentives Licht erzeugen. Hält man nämlich in dieselbe eine fein zugespitzte Kreide, so wird dieselbe weissglühend, und verbreitet einen Lichtglanz, der dem Auge unerträglich, und dem der Sonne ähnlich ist. Wenn der Versuch in nicht zu kleinem Massstabe angestellt wird, so ist das Licht so intensiv, dass die Flamme einer Kerze als Schatten an einer hellen vom Lichte beleuchteten Wand sichtbar wird. Man hat dieses Licht auf Drummond's Vorschlag zum Signallicht auf Leuchtthürmen, und neuerlichst auch an den sogenannten

Dissolving views.

dissolving views oder Nebelbildern benutzt.

Einen anderen ebenso bequemen Knallgasapparat versinnlicht Fig. 34. Durch *b* gelangt aus einem Gasometer Sauerstoffgas, durch *c* Wasserstoffgas in die Löthrohrspitze *a*, in der die beiden Gase bis zur Ausmündung getrennt verlaufen, und sich hier erst vereinigen; *d* ist ein Metalldorn, der nach auf- und abwärts bewegt werden

Fig. 34.



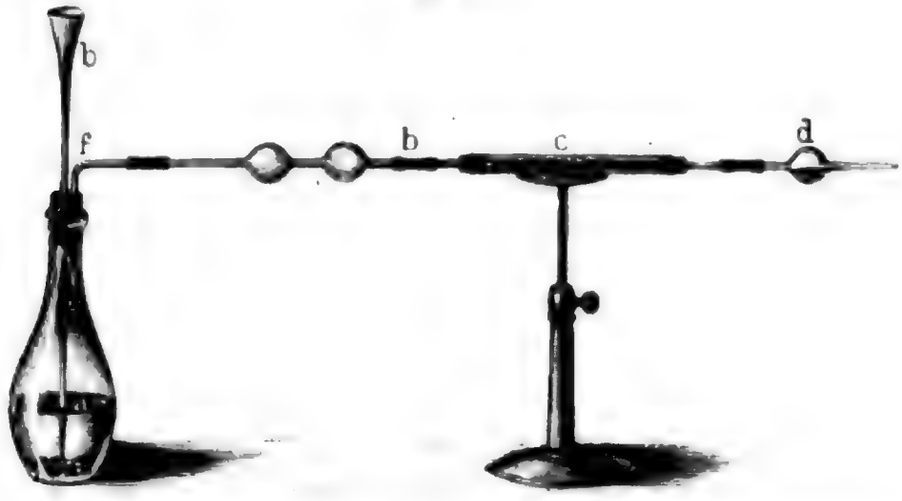
kann, und dazu bestimmt ist, die Kreide zum Drummond'schen Licht, den Pfeifenstiel mit dem Quarzsplitter etc. zu tragen. Derselbe lässt sich mittelst einer Vorrichtung bei *e* auch nach vor- und rückwärts schieben, auch die Vorrichtung *a b c* ist auf dem Stativ *f* um ihre Axe und nach auf- und rückwärts beweglich.

Für die Fälle, wo man nicht im Besitze der nöthigen Gasometer u. dergl. zur Anstellung der Knallgasgebläseversuche wäre, bemerke ich, dass mittelst der in Fig. 13 abgebildeten Mitscherlich'schen Schmelzlampe dieselben Wirkungen erzielt werden können. Da der Weingeist eine wasserstoffreiche Substanz ist, so wird, wenn wir in die Flamme desselben Sauerstoffgas einleiten, eben auch eine Knallgasflamme erzeugt.

Digitized by Google

Die kräftig reducirenden Wirkungen des Wasserstoffs lassen sich am besten dadurch zeigen, dass man über Metalloxyde, die erhitzt werden, Wasserstoffgas leitet. Einen hierzu dienenden Apparat zeigt Fig. 35. Reduction von Kupferoxyd durch Wasserstoff.

Fig. 35.



Ein Wasserstoffentwickelungsapparat ist mit einer Chlorcalciumröhre *c*, und diese mit einer Kugelröhre *d* luftdicht verbunden, in welcher sich Kupferoxyd befindet. Man erhitzt die Kugel der Kugelröhre, und lässt das in *c* getrocknete Wasserstoffgas darüber strömen. Es wird alsbald reducirt und nimmt die bekannte rothe Farbe des Kupfers an.

Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff.

Der Wasserstoff bildet mit Sauerstoff zwei Verbindungen. Es vereinigt sich nämlich ein Gewichtstheil oder 1 Aequivalent Wasserstoff mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff, oder einem Aequivalent des letzteren, zu jenem bekannten Körper, den wir Wasser nennen, und es vermag sich ein Gewichtstheil auch mit 16 Gewichtstheilen Sauerstoff, sonach 1 Aeq. Wasserstoff mit 2 Aeq. Sauerstoff zu einer zweiten Verbindung zu vereinigen, die den Namen Wasserstoffsuperoxyd führt. Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff.

Diese Verbindungen sind sonach:

I.

Wasserstoff	1 Aeq.	1 Gew.-Thl.	= HO, Wasserstoffoxyd oder Wasser.
Sauerstoff	1 „	8 „	

II.

Wasserstoff	1 Aeq.	1 Gew.-Thl.	= HO_2, Wasserstoffsuperoxyd.
Sauerstoff	2 „	16 „	

Digitized by Google

Wasserstoffoxyd. — Wasser.

Formel HO. Aeq. = 9. Specif. Gewicht = 1. Absol. Gewicht 1 CC. bei + 4°C. und 760 Mm. B.St. = 1 Gramme. Proc. Zusammensetzung: Sauerstoff 88,89, Wasserstoff 11,11.

Eigenschaften.

Das Wasser stellt bei mittleren Temperaturen eine farblose, geruchlose und geschmacklose Flüssigkeit dar, nimmt aber schon bei diesen Temperaturen Gasgestalt an, es verdunstet. Dieser Uebergang des Wassers in den gasförmigen Zustand erfolgt um so rascher, je höher die Temperatur ist, oder je geringer der Druck, der auf der Oberfläche des Wassers lastet. Bei einer Temperatur von 100° C. oder 80° R. und einem Luftdrucke von 760^{mm} B. St. beginnt es zu sieden, d. h. sich unter Erscheinung des sogenannten Kochens vollständig in Dampf zu verwandeln. Bei einem geringeren Luftdrucke beginnt das Wasser schon bei einer Temperatur zu sieden, die unter 100° C. liegt, und zwar erniedrigt sich der Siedepunkt mit Abnahme des Luftdrucks in einem bestimmten Verhältnisse. Da nun der Luftdruck mit der Erhebung über die Meeresfläche abnimmt, so sinkt auch mit letzterer der Siedepunkt des Wassers. Auf einem Berge von etwa 3400 Fuss Höhe siedet das Wasser bei etwa 98° C.; auf dem Montblanc bei einem Luftdruck von 423,7^{mm} B. St. bei 84,4° C. Das Wasser gehört zu den Körpern, die alle drei Aggregatzustände annehmen können; denn bei 0° wird es fest, es wird zu Eis, es gefriert *).

Das Wasser hat bei + 4° C. seine grösste Dichtigkeit.

Eine sehr merkwürdige Eigenschaft des Wassers ist die Ausnahme, die es von dem allgemeinen Gesetze macht, wonach die Körper, je mehr sie abgekühlt werden, desto mehr sich zusammenziehen, d. h. ihr Volumen vermindern. So wie alle Körper, dehnt sich das Wasser durch Erwärmung aus; wird bis auf 100° C. erwärmtes Wasser allmählich abgekühlt, so zieht es sich immer mehr zusammen, bis seine Temperatur bis auf + 4° C. gesunken ist; wird es nun noch weiter abgekühlt, so fängt es an, sich wieder auszudehnen, bis es 0° erreicht hat, und gefriert. Das Wasser hat sonach bei + 4° C. seine grösste Dichtigkeit, d. h. es nimmt bei gleichem Gewichte bei dieser Temperatur den kleinsten Raum ein. Diese Anomalie erklärt, warum Eis einen grösseren Raum einnimmt, als Wasser, und warum verschlossene, mit Wasser vollkommen gefüllte Gefässe springen, wenn die Temperatur so sehr sinkt, dass das in ihnen enthaltene Wasser gefriert. Die Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren erfolgt mit unwiderstehlicher Gewalt, und zersprengt die festesten Bau-

Wichtige Consequenzen dieser Anomalie.

*) Wenn man Wasser sehr allmählich abkühlt und der vollkommensten Ruhe überlässt, so kann man seine Temperatur bis auf mehrere Grade unter 0° erniedrigen, ohne dass es gefriert. Die geringste Erschütterung bewirkt aber augenblicklich das Gefrieren.

Digitized by Google

steine, die dicksten Bomben. Diese Anomalie erklärt ferner, warum Eis leichter als Wasser ist. In der That, setzen wir das specifische Gewicht des Wassers = 1, so ist das des Eises = 0,94; sie erklärt endlich, warum im Winter unsere Gewässer nur an der Oberfläche und nicht der ganzen Masse nach gefrieren. Wenn nämlich die Temperatur der Luft allmählich sinkt, so kühlen sich zunächst die oberflächlichen Schichten der Gewässer ab; haben sie eine Temperatur von + 4° C., d. h. ihre grösste Dichtigkeit, erreicht, so sinken sie wegen ihres grösseren Gewichtes zu Boden, und wärmere, leichtere Schichten aus der Tiefe nehmen ihren Platz ein, die nun, ihrerseits ebenfalls an der Oberfläche des Wassers abgekühlt, durch wärmere, leichtere verdrängt werden. Dieser Kreislauf währt so lange, bis das Wasser seiner ganzen Tiefe nach + 4° C. erreicht hat. Werden nun die oberen Schichten noch weiter abgekühlt, so ziehen sie sich nicht mehr zusammen, sondern dehnen sich vielmehr aus, werden dadurch leichter und bleiben daher an der Oberfläche. Sind sie dann bis auf 0° abgekühlt, so gefrieren sie, während die unteren Schichten noch eine Temperatur von mindestens 4° C. zeigen, und es schwimmt das Eis oben auf. Wird Wasser von 0° C. erwärmt, so zieht es sich zusammen, bis es die Temperatur von 4° C., seine grösste Dichtigkeit, erreicht hat; dann aber dehnt es sich aus, und fährt fort sich auszudehnen, bis es in Dampf verwandelt ist.

Wasserdampf, Dunst, Nebel, Wolken.

Der Wasserdampf oder das Wassergas, aus Wasser bei 100° C. entstanden, nimmt einen 1700mal grösseren Raum ein, als das Wasser; unter 100° C. abgekühlt wird der Wasserdampf wieder flüssig. Im gewöhnlichen Zustande ist der Wasserdampf vollkommen durchsichtig und unsichtbar. Der sichtbare Wasserdampf, der sich über der Oberfläche heissen Wassers zeigt, ist theilweise bereits verdichtetes Wasser, unendlich kleine Bläschen bildend. Dasselbe sind Nebel und Wolken.

Schnee- und Eiskrystalle.

Das Festwerden des Wassers, das Gefrieren desselben ist eine wahre Krystallisation. Die Krystallform des Wassers ist nicht immer sehr deutlich im Eise ausgesprochen; doch lässt sich an den Eisblumen an unseren Fenstern im Winter, und an den Schneeflocken, die aus einer grossen Anzahl regelmässig gruppirter Krystalle bestehen, nachweisen, dass die Krystalle dem hexagonalen Systeme angehören.

Das Wasser ist ein allgemeines Auflösungsmittel.

Das Wasser ist ein sehr allgemeines Auflösungsmittel für die verschiedensten Körper. Die Mengen der Körper, die sich auflösen, sind in der Regel abhängig von der Temperatur, bei der die Auflösung stattfindet. In der Wärme löst sich im Allgemeinen mehr auf, wie in der Kälte. Eine Lösung, die in der Wärme gesättigt ist, d. h. bei dieser Temperatur nichts weiter mehr aufzunehmen vermag, setzt beim Erkalten einen Theil des gelösten Körpers wieder ab, da sie in der erniedrigten Temperatur nicht die ganze Masse mehr aufgelöst erhalten kann.

Manche Substanzen sind in Wasser so sehr löslich, dass sie sogar der Luft den Wasserdampf entziehen, um sich in selbem aufzulösen. Solche Substanzen zerfliessen an freier Luft, und werden deshalb zer-

Digitized by Google

Zerfliessliche und verwitternde Substanzen.

fliessliche genannt. Andere Körper dagegen, die Wasser enthalten, geben dieses, wenn die Luft nicht mit Feuchtigkeit gesättigt ist, an letztere ab, und zerfallen dabei, anfänglich krystallisirt, zu Pulver. Solche Stoffe nennt man verwitternde.

Auch Gase sind in Wasser löslich, oder, wie man sich gewöhnlich ausdrückt, werden davon absorbirt. Die Löslichkeit der Gase ist aber ebenfalls sehr verschieden, und von der Temperatur und dem auf dem Wasser lastenden Drucke abhängig. Die Löslichkeit eines Gases in Wasser ist um so bedeutender, je niedriger die Temperatur des Wassers, und je grösser der von dem nicht absorbirten Gase auf die Lösung ausgeübte Druck ist.

Verbindungen des Wassers.

Das Wasser ist an und für sich ein indifferenter Körper, und besitzt weder die Eigenschaften einer Säure, noch die einer Base; es geht aber ebensowohl mit Säuren als mit Basen chemische Verbindungen ein, welche man Hydrate nennt. Man sagt daher wohl auch, das Wasser spiele bald die Rolle einer Säure, bald die einer Base, indem es in den Verbindungen mit Säuren die Stelle der Base, und in jenen mit Basen jene der Säure einnimmt.

Zersetzung desselben.

Obgleich die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoffe im Wasser eine bedeutende ist, so erfolgt doch die Zersetzung des Wassers auf mannigfache Weise. Der einfachste Weg, um das Wasser in seine beiden Bestandtheile zu zerlegen, ist der galvanische Strom, wodurch es in Sauerstoff und Wasserstoff zerfällt. Wenn dieser Versuch ausgeführt wird, so beobachtet man, dass das Volumen des Wasserstoffs das Doppelte von dem des Sauerstoffs beträgt; da nun das Wasser aus 1 Aeq. oder 1 Gewichtstheile Wasserstoff und 1 Aeq. oder 8 Gewichtstheilen Sauerstoff besteht, so nimmt 1 Gewichtstheil Wasserstoff einen doppelt so grossen Raum ein, wie 8 Gewichtstheile Sauerstoff, oder mit anderen Worten, 1 Aeq. Wasserstoff entspricht 2 Volumina, und 1 Aeq. Sauerstoff 1 Volumen.

Bei der Bildung von Wasser durch Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff beobachtet man dem entsprechend, dass sich 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff verbinden, und das Volumen des dadurch sich bildenden Wassergases beträgt nicht 3, sondern 2 Volumina. Es findet sonach Condensation statt.

Da, wie bereits Seite 63 auseinandergesetzt wurde, die specifischen Gewichte der sich verbindenden Gase das Gewichtsverhältniss ausdrücken, in welchem sich die Gase verbinden, so muss sich aus den specifischen Gewichten des Wasserstoffs und Sauerstoffs unter Zugrundelegung des Umstandes, dass sich zwei Volumina Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoff verbinden, die Zusammensetzung des Wassers berechnen lassen.

2 Vol. Wasserstoff $= 2 \times 0{,}0692$ wiegen .	0,1384
1 „ Sauerstoff wiegt	1,1056
Das entstandene Wasser . . .	1,2440

Digitized by Google

In 1,2440 Wasser sind 1,1056 Sauerstoff enthalten, sonach in 100: 88,87, denn

$$1{,}2440 : 1{,}1056 = 100 : 88{,}87.$$

Es sind ferner in 100 Thln. Wasser 11,13 Thle. Wasserstoff enthalten, denn

$$1{,}2440 : 0{,}1384 = 100 : 11{,}13,$$

und es verhalten sich 0,1384 : 1,1056 wie 1 : 8, d. h. die respectiven Aequivalente.

Das Volumen des durch die Vereinigung entstandenen Wasserdampfes beträgt, wie oben bereits erwähnt, 2 Volumina. Das specifische Gewicht des Wasserdampfes wurde durch genaue Versuche = 0,622 gefunden; in der That sind $0{,}622 \times 2 = 1{,}2440$, dem Gewichte des gebildeten Wassers. Würde durch Vereinigung von Wasserstoff- und Sauerstoffgas ein den Volumina der Bestandtheile gleiches Volumen Wasser gebildet werden, würden sonach 2 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Sauerstoff 1 Vol. Wasserdampf geben, so müsste das specifische Gewicht des Wasserdampfes = 1,244 sein, da es aber nur halb so gross ist, so entspricht das gebildete Wassergas 2 Volumina.

Das Wasser wird unter Freiwerden des Wasserstoffs durch alle jene Stoffe zersetzt, die wir bereits bei Gelegenheit der Darstellung des Wasserstoffs erwähnt haben, sonach durch Kalium, Natrium und andere Metalle, durch glühendes Eisen, durch Zink bei Gegenwart von Schwefelsäure, durch Eisen unter gleichen Bedingungen, durch Chlor u. dgl. m. Ebenso ist auch die Bildung des Wassers bereits beim Wasserstoff besprochen worden. Das Product der Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff durch Verbrennung des ersteren und durch die oben beim Wasserstoff ausführlich erörterten Momente ist stets Wasser. Ebenso erhält man Wasser durch Hinüberleiten von Wasserstoff über erhitzte Metalloxyde, und durch Compression von Knallgas.

Bildung des Wassers.

Vorkommen. Das Wasser gehört zu den verbreitetsten Stoffen auf unserem Planeten, und es findet sich daselbst als Seewasser, Flusswasser, Quellwasser, Mineralwasser, ferner in der Gestalt von Wolken, Nebel, Regen, Schnee, Hagel, Reif, als unsichtbarer Wasserdampf in der Luft, als Krystall- und Hydratwasser in Mineralien, und endlich als allgemeiner Bestandtheil thierischer und pflanzlicher Organismen. Wasser ist ferner eines der Producte der Verbrennung aller organischen Körper und des Athmungsprocesses der Thiere. Die Ausathmungsluft der Thiere ist mit Wasserdampf nahezu gesättigt.

Vorkommen.

Das auf der Erde vorkommende Wasser, als Quell-, Fluss- und anderes Wasser, ist kein reines Wasser, sondern enthält mehr oder weniger feste Substanzen, und ausserdem eine Luftart, die wir später unter dem Namen Kohlensäure näher kennen lernen werden, aufgelöst. Ausserdem enthält es auch noch eine gewisse Menge atmosphärischer Luft. Diese fremden Substanzen nimmt das Wasser aus den Erdschichten auf, durch

Verunreinigungen des auf der Erde vorkommenden tropfbarflüssigen Wassers.

Digitized by Google

Luftgehalt desselben.

die es sickert, über welche es strömt, oder über welchen es sich sammelt, indem es dieselben als sehr allgemeines Lösungsmittel mehr oder weniger auflöst. Die im Wasser aufgelösten fremden Stoffe sind zum Theil sogenannte Salze, zum Theil organische Stoffe. Ein grösserer Gehalt an gewissen Salzen macht das Wasser zu dem, was man hartes Wasser nennt. Besonders reich an aufgelösten Salzen ist das Meerwasser, und diesen verdankt dasselbe auch seinen salzig-bittern Geschmack. Die Temperatur des gewöhnlichen Quell- und Flusswassers ist unter einerlei Klima eine ziemlich gleichmässige, doch gibt es auch sogenannte heisse Quellen oder Thermen, deren Temperatur $+70—90^0$ C. und mehr beträgt (Karlsbader, Aachener Quellen, Geyser auf Island). Solche Quellen erhalten ihre Wärme, nach der nun herrschenden Ansicht, entweder von Vulkanen und noch nicht erkalteten vulkanischen Massen, oder daher, dass sie aus grosser Tiefe kommen, wo die Temperatur der Erde noch so hoch ist. Es ist nämlich nachgewiesen, dass die Temperatur der Erde mit der Tiefe zunimmt, und es sprechen viele Gründe für die Annahme, dass sich der Erdkern im feurig-flüssigen Zustande befindet. Quellen, welche eine so hohe Temperatur besitzen, sind zuweilen arm an festen Bestandtheilen, meist aber sehr reich daran.

Temperatur der Quellen.

Thermen.

Mineralwässer.

Mineralwässer oder Mineralquellen sind Wasser, denen man wegen ihrer Temperatur oder gewisser in ihnen enthaltener Stoffe wegen heilkräftige Wirkungen zuschreibt. Es gehören dazu sonach auch die Thermen. Je nach ihrem vorherrschenden Gehalte an einen oder andern Stoffen erhalten die Mineralquellen verschiedene Namen, wie Schwefelquellen, Kochsalzquellen, Säuerlinge, Stahlquellen u. s. w.

Ein Theil der im gewöhnlichen und im Mineralwasser enthaltenen festen Bestandtheile ist nur mit Beihülfe der im Wasser enthaltenen freien Kohlensäure aufgelöst. Wird daher Wasser zum Kochen erhitzt, so entweicht letztere, und gewisse feste Stoffe scheiden sich aus. Hierauf gründet sich die Bildung jener erdigen Incrustationen in den Dampfkesseln, welche man Kesselstein nennt. Da aber Wasser schon durch blosses Stehen einen Theil seiner Kohlensäure verliert, so scheidet sich auch ohne Erwärmung ein Theil dieser Stoffe in unseren Wasserflaschen ab, und zwar in Gestalt jenes bekannten Beschlages, den dieselben zuweilen zeigen. Davon, dass gewöhnliches Wasser kein reines ist, sondern fremde Stoffe aufgelöst enthält, kann man sich sehr leicht überzeugen, indem man in einer Porzellanschale Wasser verdunstet. Es bleibt nach dem Verdunsten des Wassers durch Erwärmen desselben ein mehr oder minder beträchtlicher Rückstand, während reines Wasser sich dabei ohne den geringsten Rückstand verflüchtigt.

Regen- und Schneewasser.

Regen- und Schneewasser sind beinahe reines Wasser, da es aber gewöhnlich, bevor man es auffängt, auf die Dächer fällt, so enthält es dann immer etwas von fremden Substanzen aufgelöst, auch führt das Regenwasser viele in der Luft in Spuren enthaltene Substanzen entweder

Digitized by Google

gültig über die Stadt ist noch Kant Gutsherr Sahn mit im Haus, Kant Gutsherr Sahn mit im Haus.

Darstellung von Wasser. Wasser kann Wasser sein, aber auch Wasser kann Wasser sein,

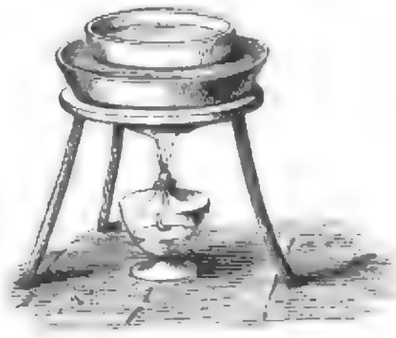
ten Schlangenrohr in luftdichte Verbindung gesetzt, welches sich in einem Kühlfasse p, q, r, j befindet. Dieses ist mit kaltem Wasser stets gefüllt, welches durch die Trichterröhre TT' zufliesst, während das erwärmte bei o abfliesst. Die Oeffnung t in der Blase dient dazu, das zu destillirende Wasser in die Blase einzufüllen. Die durch das Schlangenrohr streichenden Dämpfe werden daselbst, da ersteres stets vom kalten Wasser umgeben ist, abgekühlt, verdichtet, und fliessen aus der Mündung a als destillirtes Wasser in das darunter gestellte Gefäss c. Um Brennmaterial zu sparen, wird das bei o abfliessende warme Kühlwasser zur Speisung der Destillirblase benutzt. Destillirblase, Helm und Schlangenrohr müssen inwendig gut verzinnt sein.

Wasserbäder.

Eine sehr bemerkenswerthe Anwendung, welche man in der praktischen Chemie vom Wasser macht, ist die Einrichtung der sogenannten Wasserbäder. Diese Apparate dienen dazu, Flüssigkeiten, welche feste Stoffe aufgelöst enthalten, abzudampfen, und dadurch nach Verdampfung des Wassers die gelöst gewesenen Stoffe in fester Form wieder zu gewinnen. Sind diese Stoffe derart, dass sie sich bei einer 100° C. übersteigenden Temperatur zersetzen, so darf das Abdampfen nicht über freiem Feuer vorgenommen werden, wo die Temperatur leicht höher steigt, auch können auf diese Weise, indem dabei die Flüssigkeit in lebhaftes Kochen kommt, durch Aufspritzen Verluste entstehen, die namentlich bei quantitativen Analysen auf's Sorglichste zu vermeiden sind. In diesen Fällen benutzt man zum Abdampfen die Wasserbäder. Es sind dies in ihrer einfachsten Construction kupferne Kesselchen mit übergreifendem Rande, und von der in Fig. 37 abgebildeten Form. Beim Ge-

Fig. 37.

Fig. 38.



brauche werden dieselben mit Wasser nahezu gefüllt, in einen passenden Dreifuss gestellt, mittelst einer Weingeist- oder Gaslampe erwärmt, und nun die Porzellanschale mit der abzudampfenden Flüssigkeit auf das kupferne Kesselchen gestellt. Da eine siedende Flüssigkeit die constante Temperatur ihres Siedepunktes beibehält, so lange sie nicht gänzlich verdampft ist, und das Wasser bei 100° C. siedet, so kann die Temperatur des Wassers im Wasserbade auch nicht höher steigen, und die darauf gestellte abdampfende Flüssigkeit kann auch nicht heisser werden. Fig. 38 versinnlicht die ganze Vorrichtung.

Elektrolytische Zersetzung des Wassers.

Die elektrolytische Zersetzung des Wassers veranschaulicht man am besten durch den von Buff angegebenen Apparat Fig. 39.

Der Glascylinder A ist mittelst einer übergreifenden Metallfassung geschlossen, in der sich fünf Oeffnungen befinden. Durch die Oeffnungen $c\,c$ gehen die Hülsen der sich stark verjüngenden Glasglocken $a\,b$, die durch die Hähne $d\,d$ geschlossen werden. Durch die Mündungen $e\,e$ sind Glasröhren eingesetzt, die die Poldrähte $h\,h$ aufnehmen, welche sich in die Platindrähte $f\,f$ endigen. Ihr unterer gebogener Theil enthält etwas Quecksilber. Durch die Oeffnung g wird das zu zersetzende mit Schwefelsäure angesäuerte Wasser eingefüllt. Werden die Poldrähte mit einer galvanischen Batterie in Verbindung gesetzt, so entwickelt sich am positiven Polende der Sauerstoff, und am negativen der Wasserstoff, und zwar beträgt das Volumen des Wasserstoffs genau das Doppelte von dem des Sauerstoffs. Durch Oeffnen des Hahns $d\,d$ kann man die Gase getrennt austreten lassen. Will man

Digitized by Google

sie vereinigt austreten lassen, so kann man dies durch einen Bügelröhrenfortsatz *B* bewirken, der dem des Knallgasgebläses, Fig. 34, entspricht, und durch Cautchoukröhren mit *d d* in Verbindung gesetzt wird.

Der einfachste Apparat zur Wasserzersetzung ist der in Fig. 40 abgebildete; er bedarf keiner näheren Erläuterung.

Fig. 39.

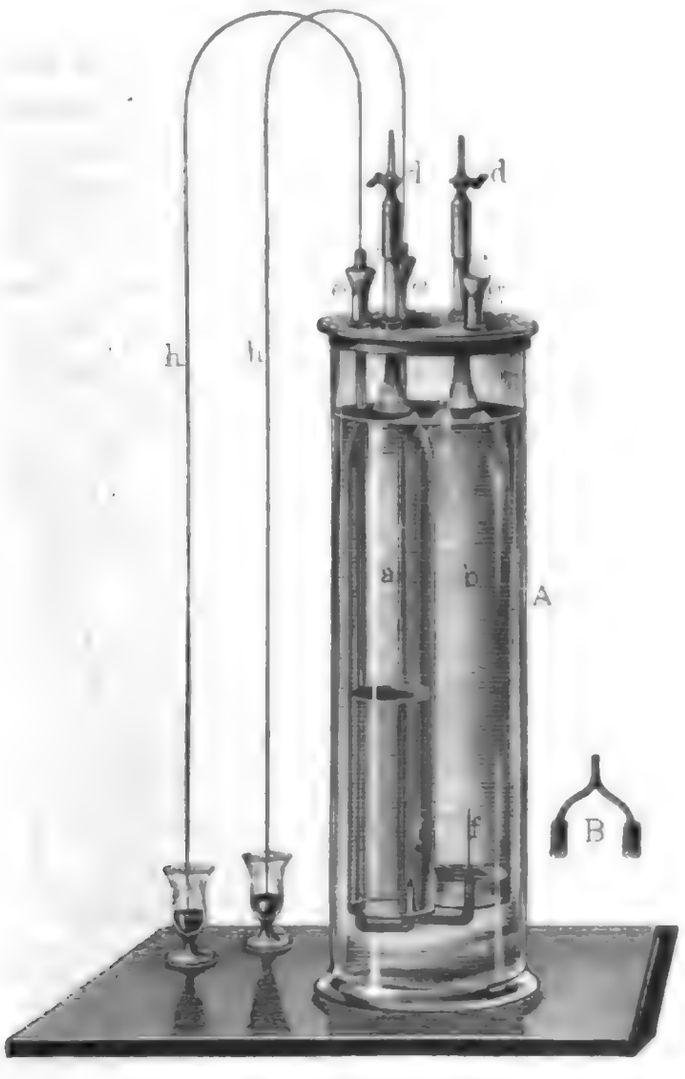
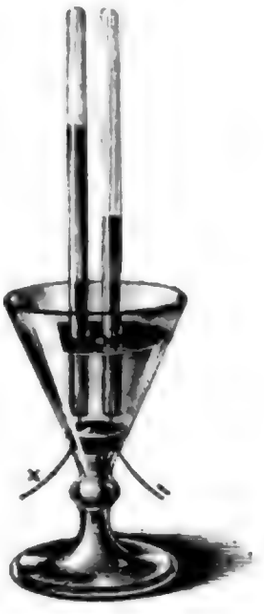


Fig. 40.



Wasserstoffsuperoxyd.

Formel HO_2. Aeq. 17. Specif. Gewicht 1,45 (Wasser = 1) Proc. Zusammensetzung: Sauerstoff 94,12, — Wasserstoff 5,88.

Eigenschaften.

Das Wasserstoffsuperoxyd stellt eine farblose, vollkommen durchsichtige, wasserähnliche Flüssigkeit dar, welche sich in den übrigen Eigenschaften aber vom Wasser wesentlich unterscheidet. Abgesehen von ihrer grössern syrupähnlichen Consistenz, die mit ihrem höheren specifischen Gewichte im Zusammenhange steht, besitzt sie einen eigenthümlichen Geruch. Das Wasserstoffsuperoxyd kann ferner bei einer Temperatur von — 30° C. noch nicht zum Gefrieren gebracht und kann auch durch Erwärmen nicht in den gasförmigen Zustand übergeführt werden, denn schon bei einer Temperatur von + 15 — 20° C. zersetzt es sich von selbst in Wasser und Sauerstoffgas; bei stärkerer Erwärmung tritt eine sehr plötzliche Zersetzung ein, die zuweilen sogar von Explosion begleitet ist.

Digitized by Google

Durch Vermischung mit Wasser und durch Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure wird es etwas beständiger. Im luftleeren Raume verdunstet es, wenngleich schwieriger wie Wasser, ohne Zersetzung. Das Wasserstoffsuperoxyd bleicht Pflanzenfarben, schmeckt herbe und macht einen weissen Fleck auf der Zunge. Auf die Haut gebracht bewirkt es ebenfalls einen weissen Fleck und erregt heftiges Jucken.

Zu gewissen anderen Körpern zeigt das Wasserstoffsuperoxyd ein sehr merkwürdiges Verhalten. Wird es nämlich mit fein zertheiltem Platin, Gold, Silber, Osmium oder Mangansuperoxyd in Berührung gebracht, so entwickelt sich unter Aufbrausen Sauerstoff, es wird Wärme frei und es bleibt gewöhnliches Wasser zurück, ohne dass die oben genannten Körper dabei irgend eine Veränderung erleiden. Fügt man dem Mangansuperoxyd aber eine Säure zu, so geht auch die Hälfte des Sauerstoffs von diesem gasförmig fort, und es bildet sich ein Manganoxydulsalz.

Bringt man mit Wasserstoffsuperoxyd gewisse leicht reducirbare Metalloxyde zusammen, wie Silberoxyd, Goldoxyd, Platinoxyd, so wird das Wasserstoffsuperoxyd in gewöhnliches Wasser und Sauerstoff, welcher entweicht, zersetzt, mit dem letztern aber entweicht auch der Sauerstoff dieser Oxyde, und es bleiben die entsprechenden Metalle zurück. Auch diese Zersetzung erfolgt zuweilen unter Explosion, Wärme- und Lichtentwicklung. Manche organische Substanzen, wie namentlich der Faserstoff des Blutes, bewirken eine rasche Zersetzung des Superoxyds. Setzt man zu dem Wasserstoffsuperoxyd, wenn es sich durch Erwärmen oder durch Contact mit metallischem Silber in lebhafter Zersetzung befindet, einige Tropfen Schwefelsäure, so hört die Gasentwickelung sogleich auf, beginnt aber wieder, wenn man die Säure mit einer Basis sättigt. — So wie die oben genannten Substanzen bewirken noch viele andere Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes.

Wegen des Umstandes, dass das Wasserstoffsuperoxyd leicht einen Theil seines Sauerstoffs abgibt, gehört es zu den sehr kräftig oxydirenden Substanzen und wirkt auch aus diesem Grunde bleichend.

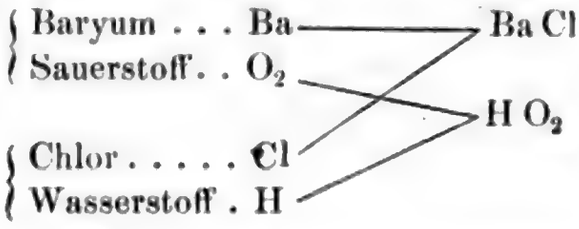
Vorkommen. Vorkommen. Das Wasserstoffsuperoxyd findet sich in der Natur nicht und kann auch nicht unmittelbar aus seinen Elementen gebildet werden.

Darstellung. Die Darstellung des Wasserstoffsuperoxydes ist eine sehr umständliche und mühselige, und soll daher hier nur in den allgemeinsten Umrissen angedeutet werden. Sie beruht darauf, dass man ein Superoxyd eines Metalls, des Baryums, welches die Formel BaO_2 besitzt, mit einer Verbindung zusammenbringt, die Chlorwasserstoff heisst und aus Chlor und Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten zusammengesetzt ist. Ihre Formel ist Cl H. Indem nun Baryumsuperoxyd mit Chlorwasserstoff zusammenkommt, tritt das Chlor an das Baryum, damit eine Verbindung, Chlorbaryum, bildend, und der Wasserstoff verbindet sich mit den 2 Aeq. Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd. Der Vorgang wird durch die Formelgleichung

Digitized by Google

$$Ba\,O_2 + Cl\,H = Ba\,Cl + H\,O_2$$

ausgedrückt, und durch nachstehendes Schema veranschaulicht:



Auch durch Behandlung von Baryumsuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure wird Wasserstoffsuperoxyd erhalten. Die Zersetzung in diesem Falle erfolgt nach nachstehender Formelgleichung:

$$Ba\,O_2 + S\,O_3, H\,O = Ba\,O, S\,O_3 + H\,O_2.$$

Die Einzelheiten des Verfahrens sind ausserordentlich umständlich, und namentlich bietet die Darstellung reinen Baryumsuperoxydes manche Schwierigkeiten dar.

Geschichtliches. Das Wasserstoffsuperoxyd wurde 1818 von Thénard entdeckt, und von ihm oxydirtes Wasser genannt. Geschichtliches.

Wegen der Schwierigkeit seiner Darstellung findet das Wasserstoffsuperoxyd keinerlei Anwendung. Doch würde es von grosser Wichtigkeit sein, eine Methode zu besitzen, durch die es leichter dargestellt werden könnte, da es gewiss wegen seiner energischen Einwirkungen auf die Körper sehr zahlreicher Anwendungen fähig wäre. Auch würde dann vielleicht durch ausgedehntere Untersuchungen mehr Licht über sein bisher in vielen Punkten so räthselhaftes Verhalten verbreitet werden. Es ist der Erwähnung werth, dass man bereits versucht hat, es bei Zersetzungskrankheiten des Blutes: beim Typhus, als Heilmittel anzuwenden. Bemerkungen.

Stickstoff. *Nitrogenium. Azotum.*

Symbol N. Aeq. 14. Specif. Gewicht 0,972 (Atmosph. Luft = 1). Absol. Gewicht 1000 CC. bei 0° und 760 Mm. B. St. wiegen 1,2519. Grm.

Der Stickstoff ist ein farbloses, geruchloses, geschmackloses, permanentes Gas, welches sich durch sein Ansehen ebenso wenig wie die beiden vorhergehenden Gase von der atmosphärischen Luft unterscheiden lässt. Es ist etwas leichter wie letztere, und besitzt eine um ein Geringes grössere Strahlenbrechung. Seine hervorragendsten Kennzeichen sind vorzugsweise negative. Es ist nicht brennbar und unterhält auch das Brennen anderer Körper nicht, brennende Körper verlöschen darin augenblicklich, es ist nicht respirabel oder athembar, Thiere ersticken daher darin (daher der Name Stickstoff, und Azotum von α privat. und $\zeta\omega\eta$, Leben), ohne dass es aber positiv schädlich wäre, d. h. ohne dass es in verdünntem Zustande mit anderen respirabeln Gasen gemengt giftig wirkte. In Wasser ist es sehr wenig löslich und kann daher über Was- Eigenschaften.

Digitized by Google

ser aufgefangen werden. Wegen dieser negativen Eigenschaften kann man das Stickstoffgas nur durch die Abwesenheit aller jener Charaktere erkennen, die anderen Gasen zukommen.

Auch die Affinitätsverhältnisse des Stickstoffs sind vorzugsweise negativer Art. Der Stickstoff hat nämlich auch eine sehr geringe Verwandtschaft zu anderen Elementen und geht mit ihnen nur schwierig Verbindungen ein. Er verbindet sich zwar mit Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Kohlenstoff, Metallen u. s. w., allein diese Verbindungen sind nur auf Umwegen, durch verwickelte Operationen und nicht durch directe Einwirkung des Stickstoffs auf die betreffenden Elemente darzustellen, und sind, einmal dargestellt, im Allgemeinen durch eine geringe Beständigkeit, d. h. durch eine grosse Neigung, in ihre Bestandtheile zu zerfallen, ausgezeichnet.

Vorkommen. **Vorkommen.** Reiner Stickstoff als solcher scheint sich in der Natur nicht vorzufinden, allein mit Sauerstoff und sehr geringen Quantitäten anderer Stoffe gemengt findet er sich in der uns umgebenden atmosphärischen Luft, von der er ungefähr $^4/_5$ ausmacht. 100 Raumtheile atmosphärischer Luft enthalten nämlich 79 Proc. Stickstoff. Er findet sich ferner an andere Elemente chemisch gebunden in den salpetersauren Salzen (daher der Name Nitrogenium, von Nitrum: Salpeter, und *γενναω*) in dem Ammoniak, und als Bestandtheil vieler pflanzlichen und thierischen Stoffe. Namentlich von letzteren enthalten die wichtigsten und für das Leben der Thiere bedeutungsvollsten, wie die Bestandtheile des Blutes, der Muskeln, der Nerven, Stickstoff.

Darstellung. **Darstellung.** Die gewöhnlichsten Methoden der Darstellung des Stickstoffs beruhen darauf, dass man der atmosphärischen Luft, wie bereits oben erwähnt im Wesentlichen ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff, den letzteren durch Substanzen entzieht, die wegen ihrer grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff sich leicht damit verbinden. Zu diesen Substanzen gehören der Phosphor, andere brennbare Körper und gewisse Metalloxyde. Wenn man in atmosphärische Luft, die über Wasser abgesperrt ist, Phosphor bringt und diesen anzündet, so verbindet sich der verbrennende Phosphor mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft zu Phosphorsäure, die sich im Sperrwasser allmählich auflöst, und das rückständige Gas ist Stickstoff, durch eine sehr geringe Menge des in der Luft vorhandenen Kohlensäuregases verunreinigt. So wie der Phosphor entzieht jeder brennende Körper der Luft Sauerstoff, und lässt, wenn die Verbrennung in einem abgeschlossenen Raume vor sich geht, Stickstoff zurück. Auch bei gewöhnlicher Temperatur kann der Phosphor der atmosphärischen Luft den Sauerstoff entziehen, indem er sich mit letzterem auch bei gewöhnlicher Temperatur verbindet, doch ist dazu längere Zeit nöthig. Eine gewöhnliche Methode, die ein sehr reines Gas liefert, besteht darin, der atmosphärischen Luft ihren Sauerstoff durch glühendes Kupfer zu entziehen, welches sich dabei mit dem Sauerstoff chemisch

Digitized by Google

vereinigt. Hat man die atmosphärische Luft, bevor man sie über das glühende Kupfer streichen lässt, vorher durch Röhren geleitet, in welchen sich Substanzen befinden, welche die in ihr enthaltenen geringen Mengen von Kohlensäure und Wasserdampf zurückhalten, so erhält man auf diesem Wege sehr reines Stickstoffgas.

Sehr häufig bereitet man sich sehr reines Stickstoffgas auf einem andern Wege, indem man nämlich einer chemischen Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, welche den Namen Ammoniak führt, den Wasserstoff durch Chlor entzieht ein Element, welches sich, wenn es mit Ammoniak in Berührung kommt, mit dem Wasserstoff chemisch vereinigt und dadurch den Stickstoff in Freiheit setzt. Da die Formel des Ammoniaks

$$N H_3$$

ist, so wird der Vorgang durch folgende Formelgleichung veranschaulicht:

$$N H_3 + 3 Cl = 3 Cl H + N.$$

Auch durch Kochen einer concentrirten Auflösung von salpetrigsaurem Ammoniak wird reines Stickstoffgas erhalten. Dieses Salz zerfällt dabei in Stickstoff und Wasser.

Zu den Substanzen, welche der atmosphärischen Luft den Sauerstoff entziehen, gehören auch gewisse organische, darunter Gallus- und Pyrogallussäure, von denen namentlich letztere bei Gegenwart von Alkalien dies sehr rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt.

Geschichtliches. Rutherford kann insofern als der Entdecker des Stickstoffs angesehen werden, als er zuerst 1772 zeigte, dass durch den Athmungsprocess die Luft in der Weise verdorben werde, dass eine eigenthümliche unathembare und das Verbrennen nicht unterhaltende Luftart zurückbleibe. Einige Jahre später ermittelten Scheele und Lavoisier fast gleichzeitig die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, und somit auch die Natur des Stickstoffs. Lavoisier nannte ihn Azotum und Chaptal Nitrogenium. Geschichtliches.

Chemische Technik und Experimente.

Wenn es sich nicht gerade darum handelt, absolut reines Stickstoffgas zu erhalten, sondern zunächst nur darum, die wesentlichsten Eigenschaften desselben kennen zu lernen, und zu zeigen, dass nach Hinwegnahme des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft Stickstoff als der andere Bestandtheil derselben zurückbleibt, so verfährt man am Einfachsten wie folgt: Darstellung des Stickstoffs

Man bringt einen flachen grossen Kork, einen sogenannten Spundkork auf das Wasser der pneumatischen Wanne, stellt auf selben ein kleines Porzellanschälchen, in welchem sich ein Stückchen Phosphor befindet, zündet letzteren an, und stürzt nun über diese Vorrichtung eine grosse Glasglocke derart, dass ihr unterer Rand etwa einen Zoll tief in das Wasser der pneumatischen Wanne taucht. Indem der Phosphor verbrennt, entzieht er der in der Glocke abgesperrten atmosphärischen Luft ihren Sauerstoff, indem er sich damit zu Phosphorsäure verbindet, die im Wasser sich sogleich auflöst, und in Folge dessen zeigt sich nach dem Verlöschen durch Verbrennen von Phosphor in abgesperrter Luft,

Digitized by Google

des Phosphors das Volumen der in der Glocke abgesperrten Luft um etwa $^1/_5$ vermindert. Die rückständige Luft ist Stickstoff. Dieses Stickstoffgas ist aber nicht ganz rein, denn es enthält noch geringe Mengen von Kohlensäure, die sich in der atmosphärischen Luft finden, und ausserdem noch etwas Sauerstoff, da der Phosphor schon aufhört zu brennen, bevor noch aller Sauerstoff verschwunden ist. Das Experiment veranschaulicht Fig. 41.

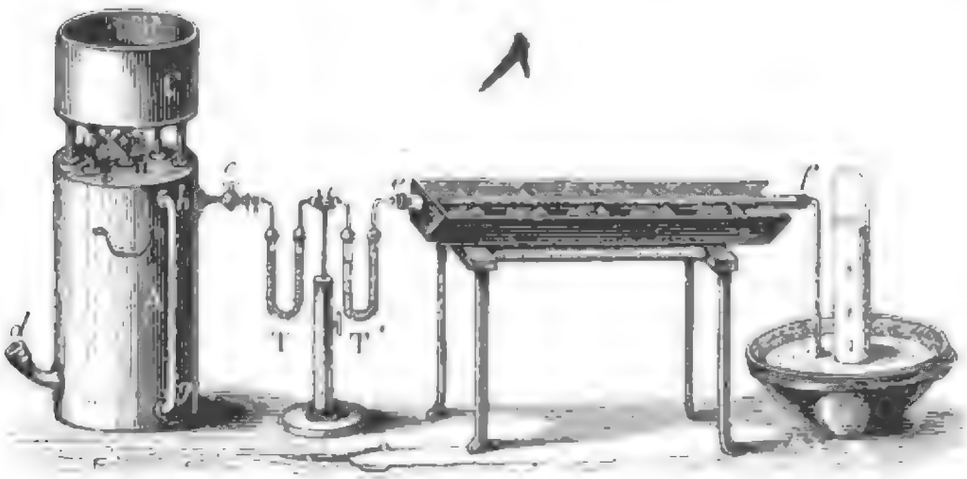
Fig. 41.

Darstellung des Stickstoffs durch Leiten von Luft über glühendes Kupfer.

Ganz reinen Stickstoff erhält man, indem man von Kohlensäure und Wasserdampf vorgängig befreite atmosphärische Luft über glühendes metallisches Kupfer leitet, Fig. 42.

Eine schwer schmelzbare, an beiden Enden offene Glasröhre *e f* füllt man mit Kupferdrehspähnen, legt sie in einen sogenannten Verbrennungsofen, und verbindet sie bei *f* mit einem Gasleitungsrohre, welches in die Sperrflüssigkeit der pneumatischen Wanne führt. An das Ende *e* fügt man zwei U förmige Glasröhren *T T*, von denen die eine mit Stücken von Kalihydrat, die andere mit Bimstein gefüllt ist,

Fig. 42.



welcher mit concentrirter Schwefelsäure getränkt wird. Die eine dient zur Absorption der in der Luft enthaltenen Kohlensäure, die andere zur Absorption des Wasserdampfes. Bei *e* ist die mit Kalihydrat gefüllte Röhre mit einem atmosphärische Luft enthaltenden Gasometer verbunden. Man erhitzt nun durch glühende Kohlen die Kupferdrehspähne, und lässt aus dem Gasometer langsam atmosphärische Luft treten. Dieselbe streicht über die glühenden Kupferdrehspähne, gibt an diese ihren sämmtlichen Sauerstoff ab, indem sich Kupferoxyd bildet, und der Stickstoff tritt durch das Gasleitungsrohr in die Sperrflüssigkeit der pneumatischen Wanne, und kann hier aufgefangen werden. Weil der Stickstoff in Wasser sehr wenig löslich ist, so kann er über Wasser aufgefangen werden, will man ihn aber absolut trocken erhalten, so muss er über Quecksilber aufgesammelt werden. Auch vorher getrocknete Gase werden nämlich über Wasser aufgefangen wieder feucht, indem das Wasser auch bei gewöhnlichen mittleren Temperaturen eine gewisse Dampftension besitzt, d. h. zum Theile gasförmig wird, und das Wassergas sich dann dem über Wasser stehenden Gase beimischt.

Eine andere Methode reines Stickstoffgas zu erhalten besteht, wie bereits oben erwähnt wurde, darin, Ammoniak durch Chlor zu zersetzen. Die Ausführung dieses

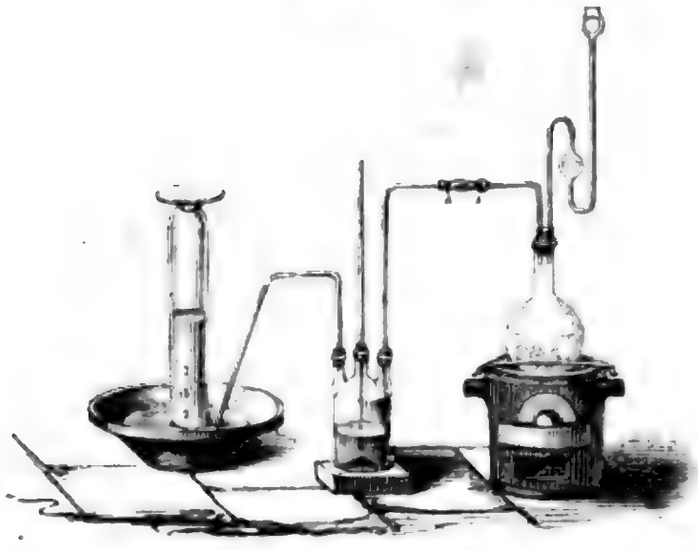
Digitized by Google

Verfahrens verlangt aber besondere Vorsicht. Den dazu dienenden Apparat veranschaulicht Fig. 43.

durch Einwirkung von Chlor auf Ammoniak.

Aus dem Kolben wird aus Braunstein und Salzsäure Chlorgas entwickelt, und dieses in eine mit wässrigem Ammoniak zur Hälfte gefüllte Flasche geleitet. Das Ammoniak wird darin unter Entwickelung einer grossen Menge von kleinen Gasblasen zuweilen unter Feuererscheinung (wenn das Ammoniak concentrirt ist) zersetzt, und der Stickstoff auf gewöhnliche Weise aufgesammelt. Bei dieser Methode, die ein sehr reines Stickstoffgas liefert, ist jedoch grosse Vorsicht dringend geboten, und dahin zu sehen, dass Ammoniak stets im Ueberschusse vorhanden ist. Indem nämlich 3 Aq. Chlor 1 Aeq. Ammoniak zersetzen, werden 3 Aeq. Chlorwasserstoffsäure gebildet, die sich mit drei weiteren Aequivalenten des überschüssig vorhandenen Ammoniaks zu Salmiak vereinigen: 3 Cl H und 3 NH_3 geben 3 (NH_3, Cl H). Ist aber alles vorhandene Ammoniak auf die angegebene Weise zersetzt, und es wird fort Chlor eingeleitet, so vereinigt sich letzteres mit Stickstoff zu Chlorstickstoff, einer höchst gefährlichen, furchtbar explosiven Verbindung, deren Bildung daher zu verhüten ist. Man muss daher dafür sorgen, dass Ammoniak stets im Ueberschusse vorhanden ist. Dies wird aber der Fall sein, wenn auf je 3 Aeq. Chlorgas, die eingeleitet werden, mindestens 5 Aeq. Ammoniak vorhanden sind. Es ist für alle Fälle zweckmässiger, einen noch grösseren Ueberschuss von Ammoniak, auf 3 Aeq. Chlor etwa 8 Aeq. Ammoniak, zu nehmen, sonach auf 106,2 Gew.-Thle. Chlor 136 Gew.-Thle. Ammoniak. Gesetzt, wir hätten in der Flasche 240 Grm. Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. Ammoniakgehalt, so sind in diesen 240 Grm. 24 Grm. Ammoniak enthalten, von dem ein genügender Theil unzersetzt bleibt, wenn wir dem Gewichte nach nicht mehr wie 18,7 Grm. Chlor einleiten (136 : 106,2 = 24 : x = 18,7). Da nun 1 Aeq. Braunstein und 2 Aeq. Chlorwasserstoff 1 Aeq. Chlor liefern, so dürfen wir auf 8 Unzen oder 240 Grm. der obigen Ammoniakflüssigkeit nicht mehr wie 23 Grm. Braunstein und 38,4 Grm. Chlorwasserstoffsäuregas, entsprechend 100 Grm. Salzsäure von 1,19 spec. Gew., zur Chlorentwickelung verwenden:

Fig. 43.



Cl MnO_2 Cl MnO_2 Cl 2Cl H Cl Cl H

(35,4 : 43,6 = 18,7 : x und 35,4 : 72,8 = 18,7 : x)

um das Verhältniss von 3 Aeq. Chlor zu 8 Aeq. Ammoniak herzustellen. Da jedoch der käufliche Braunstein nie reines Mangansuperoxyd ist, so sind diese Verhältnisse je nach dem Gehalte des Braunsteins an Superoxyd zu modificiren.

Das Stickstoffgas eignet sich nicht dazu, um in einem Vorlesungsversuche das Ersticken der Thiere darin zu zeigen, denn da der Stickstoff nicht positiv schädlich ist, sondern nur durch den Mangel an Sauerstoff wirkt, so leben die Thiere in dieses Gas eingesperrt einige Zeit, und die Prägnanz des Versuchs geht durch diesen Umstand verloren.

Digitized by Google

Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff.

Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff.

Der Stickstoff verbindet sich mit Sauerstoff in nicht weniger wie fünf Verhältnissen. Diese fünf Verbindungen, von denen übrigens zwei nur sehr unvollkommen studirt sind, besitzen nachstehende Formeln:

		Stickstoff.		Sauerstoff.
NO	= Stickstoffoxydul	14	:	8
NO_2	= Stickstoffoxyd	14	:	16
NO_3	= Salpetrige Säure	14	:	24
NO_4	= Untersalpetersäure	14	:	32
NO_5	= Salpetersäure	14	:	40

Zwei von diesen Verbindungen sind Säuren, die anderen sind indifferent, d. h. sie besitzen weder einen ausgesprochen sauren noch basischen Charakter.

Dieselben sind in erheblicher Menge nur auf indirectem Wege darstellbar.

Keine einzige dieser Verbindungen kann in irgend erheblicher Menge durch directe Einwirkung von Stickstoff und Sauerstoff auf einander dargestellt werden. Man erhält sie alle auf indirectem Wege, und indem man ihre Bestandtheile *in statu nascenti* durch Zersetzungsaffinitäten auf einander einwirken lässt. Die wichtigste dieser Verbindungen und zugleich der Schlüssel für die Darstellung der übrigen ist die Salpetersäure.

Allgemeine Bemerkungen über Säuren.

Allgemeine Bemerkungen über Säuren.

Diejenigen Oxyde, welche wir Säuren nennen und deren allgemeine Charaktere bereits weiter oben (Seite 90) auseinandergesetzt wurden, zeigen das Eigenthümliche, dass sie, sowie sie aus ihren Verbindungen frei werden und sowie sie überhaupt auf irgend eine Weise entstanden sind, sich sogleich mit vorhandenem Wasser chemisch vereinigen, und zwar nimmt dabei ein Aequivalent Säure in der Regel ein Aequivalent Wasser auf, doch können sich einige Säuren auch mit mehr wie einem Aequivalent Wasser verbinden. Dieses chemisch gebundene Wasser, Hydratwasser genannt, halten sie sehr fest zurück, und es gelingt nicht, ihnen selbes durch Erhitzen zu entziehen.

Hydratwasser der Säuren.

Wasserfreie Säuren.

Ohne dieses Hydratwasser, wasserfrei, können die Säuren nur unter Bedingungen erhalten werden, durch welche die Möglichkeit einer Vereinigung mit Wasser ausgeschlossen ist. Die gewöhnlichen Säuren sind daher sogenannte Hydrate, d. h. sie enthalten chemisch gebundenes Wasser, sie sind Wasserverbindungen.

Wenn ein Säurehydrat mit einer Basis zusammenkommt, so vereinigt sich stets die Säure mit der Basis unter Freiwerden des Hydratwassers.

Digitized by Google

Es tritt also die Basis an die Stelle des Wassers, und aus diesem Grunde heisst das Hydratwasser der Säuren auch basisches Wasser, weil es gewissermassen die Stelle der Basen vertritt. Die sogleich näher zu beschreibende Salpetersäure z. B., wie wir sie aus gewissen Salzen derselben gewinnen, ist nicht NO_5, sondern NO_5, HO, d. h. Salpetersäurehydrat. Wird dieses Salpetersäurehydrat mit einer Basis in geeignetem Verhältnisse zusammengebracht, so bildet sich ein Salz; dabei wird aber das Hydratwasser frei, und die Basis tritt an seine Stelle:

Wenn sich Säurehydrate mit Basen zu Salzen vereinigen, so wird dabei das Hydratwasser der Säure abgeschieden.

$$NO_5, HO + KO = KO, NO_5 + HO.$$

Salpetersäurehydrat und Kaliumoxyd geben salpetersaures Kaliumoxyd und Wasser.

Eine sehr merkwürdige Thatsache ist es aber, dass die Eigenschaften, die wir saure zu nennen pflegen, der saure Geschmack, die saure Reaction u. s. w., nur den Säurehydraten zukommen, den sogenannten wasserfreien Säuren aber abgehen, so dass der saure Charakter vom Hydratwasser abhängig zu sein scheint. Dies ist aber schwer begreiflich, wenn man bedenkt, dass das Wasser eine vollkommen indifferente Substanz darstellt, wenngleich es eben eine Eigenthümlichkeit der Affinität ist, dass unter ihrer Thätigkeitsäusserung stets Körper entstehen, deren Eigenschaften andere sind, als die ihrer Bestandtheile, aus denen sie entstanden. Es ist aber in hohem Grade bemerkenswerth, dass wir nicht nachzuweisen im Stande sind, dass das Wasser, welches die Säuren bei dem Freiwerden aus ihren Salzen binden, von ihnen auch wirklich in der Form von Wasser aufgenommen wird. Denn wenn man dagegen bemerkt, dass ja aus den Säurehydraten bei ihrer Vereinigung mit Basen das Wasser mit allen seinen Eigenschaften wieder in Freiheit gesetzt werde, so bleibt immer noch der Einwand offen, dass dieses Wasser aus seinen Elementen im Momente der Abscheidung erst erzeugt werden kann.

Wasserfreie Säuren zeigen nicht die Eigenschaften der Säuren.

Diese Thatsache, sowie der Umstand, dass man nicht nachweisen kann, ob das sogenannte Hydratwasser der Säuren wirklich als Wasser in ihnen enthalten ist.

Alle diese Bedenken gewinnen an Bedeutung durch die Thatsache, dass es Säuren gibt, die sogenannten Wasserstoffsäuren, welche weder Sauerstoff noch Hydratwasser enthalten, und in welchen der Wasserstoff mit anderen Metalloiden verbunden ist. In diesen Säuren ist der Wasserstoff dasjenige Element, welches den Charakter dieser Verbindungen bedingt. Kommen nun solche Säuren mit basischen Oxyden zusammen, so verbindet sich der Wasserstoff der Säure mit dem Sauerstoff der Basis, und das Metall des basischen Oxydes tritt an die Stelle des Wasserstoffs in der ursprünglichen Säure. Beispiele werden dies klarer machen:

sowie endlich die Existenz der sogenannten Wasserstoffsäuren

Eine der gewöhnlichsten Wasserstoffsäuren ist die Chlorwasserstoffsäure; ihre Formel ist:

$$ClH.$$

Bringt man Chlorwasserstoffsäure mit Kaliumoxyd zusammen, so bildet sich Chlorkalium und Wasser:

$$ClH + KO = KCl + HO.$$

In der Chlorwasserstoffsäure ist sonach der Wasserstoff vertretbar durch Metalle, und durch Vertretung des Wasserstoffs durch Metalle ent-

Digitized by Google

stehen Verbindungen, die alle wesentlichen Charaktere der Salze besitzen. Wir haben also auf der einen Seite sogenannte Sauerstoffsäuren, Oxyde, die nur saure Charaktere besitzen, wenn sie Wasser aufgenommen haben, und Säuren, die gar keinen Sauerstoff und kein Hydratwasser enthalten, und auch Salze bilden.

führte zur Theorie, wonach alle Säuren als Wasserstoffsäuren zu betrachten wären.

Aus diesen Erwägungen und in der Absicht, diese Widersprüche in befriedigender Weise zu lösen, hat man eine sehr bemerkenswerthe Theorie aufgestellt, die in den Verhältnissen organischer Körper eine mächtige Stütze findet, nach welcher alle Säuren Wasserstoffsäuren wären, und das den Charakter der Säure Bedingende in allen gleichmässig der Wasserstoff sein würde. Die sogenannten Säurehydrate enthielten nach dieser Theorie kein Hydratwasser, sondern, indem die sogenannten wasserfreien Säuren Wasser bänden, würden die Elemente des Wassers in anderer Weise gruppirt. Beispiele werden diese Theorie ohne Schwierigkeit verständlich machen.

Die sogenannte wasserfreie Salpetersäure ist $= NO_5$.
Das Salpetersäurehydrat $= NO_5, HO$.

Nach der Theorie der Wasserstoffsäuren aber wäre im Salpetersäurehydrat kein Wasser enthalten, sondern die Formel desselben wäre: NO_6, H, und aus der wasserfreien Salpetersäure entstände die sogenannte wasserhaltige nach folgendem Schema:

$$NO_5 + HO = NO_6, H.$$

Da nun nur die Wasserstoffverbindung eine Säure ist, und da indem aus den sogenannten wasserhaltigen Säuren wasserfreie Säuren entstehen, nicht nur der Wasserstoff, sondern auch 1 Aequivalent Sauerstoff aus dem sogenannten Säureradical weggenommen wird, so verliert nach dieser Theorie der Umstand, dass eben die sogenannten wasserfreien Säuren keine Säuren sind, alles Befremdliche, denn

$$\begin{array}{r} NO_6, H \\ - \quad O \quad H \\ \hline = NO_5 \end{array}$$

ist ein in seiner ganzen Zusammensetzung von NO_6, H total verschiedener Körper.

Nach dieser Theorie wäre ferner in der Constitution der Salze der Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren ebenfalls die vollkommenste Uebereinstimmung. Alle Salze wären dann Verbindungen, in welchen der Wasserstoff der Säure durch Metalle vertreten wäre. Die Formeln der Salze der Salpetersäure nach der älteren und der neueren Ansicht, wenn wir mit M ein beliebiges Metall bezeichnen, wären dann:

Aeltere Ansicht.	Neuere Ansicht.
NO_5, MO	NO_6, M

Digitized by Google

und die Bildung der Salze ginge nicht unter Abscheidung schon gebildeten, sondern unter Bildung von Wasser von Statten:

$$NO_6, H + KO = NO_6, K + HO.$$

Nach dieser Theorie wäre:

Salpetersäure = NO_6, H	Salzsäure Cl, H
Die Salze . . NO_6, M	. Cl, M.

Der einzige Unterschied zwischen gewöhnlichen Wasserstoffsäuren und den sogenannten Sauerstoffsäuren wäre sonach der, dass in den ersteren der Wasserstoff mit einfachen Radicalen, d. h. Elementen, in den letzteren dagegen mit zusammengesetzten Radicalen verbunden wäre. Abgesehen aber davon, dass die Einfachheit nur ein relativer Begriff ist, und Niemand mit Sicherheit behaupten kann, dass das Chlor z. B. ein einfacher Stoff sei, werden wir in der organischen Chemie eine Menge zusammengesetzter Körper kennen lernen, die sich in allen ihren Beziehungen ganz so wie einfache verhalten.

Man sieht leicht, dass es sich bei beiden Ansichten nur um die Art und Weise handelt, wie man sich die Bestandtheile der betreffenden Verbindungen gruppirt denkt, nicht aber um Qualität oder Quantität derselben. Vorläufig ist es nicht möglich, mit Bestimmtheit sich darüber auszusprechen, welche Ansicht die richtigere sei; doch dürfte kaum geleugnet werden können, dass die Theorie der Wasserstoffsäuren eine grössere Consequenz der Anschauung darbietet, und manche Verhältnisse auf eine befriedigendere Art erklärt. Da aber die Theorie der Wasserstoffsäuren sich bisher eine durchgreifende Anerkennung nicht zu erringen vermochte, und in den meisten Lehr- und Handbüchern und Abhandlungen die ältere Theorie mehr oder weniger ausschliesslich berücksichtigt ist, so werden wir auch in diesem Werke die ältere Schreibweise bei den vorkommenden Formeln und Formelgleichungen adoptiren, dagegen aber bei ersteren die neueren überall daneben stellen, so dass es dem Leser möglich wird, sich selbst die Gleichungen nach der neueren Theorie zu construiren. Um Missverständnisse zu vermeiden, bemerken wir, dass wir die wasserfreien Säuren, wo sie dargestellt sind, Anhydride nennen werden, während wir unter Säuren, z. B. Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w., stets die Säurehydrate der älteren Theorie verstehen. Wie ferner noch besonders hervorgehoben werden muss, versteht man unter der Bezeichnung Hydratwasser nicht Wasser, mit welchem die Säuren sich in beliebigem Verhältnisse mengen können, sondern dasjenige, was man sich an sie chemisch gebunden denkt, und welches wir nicht abscheiden können, ohne die Säuren mit einem andern Körper zu verbinden.

Digitized by Google

Salpetersäureanhydrid. Wasserfreie Salpetersäure.

Formel NO_5. Aeq. 54. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 25,9, Sauerstoff 74,1.

Eigenschaften.

Das Salpetersäureanhydrid stellt farblose, glänzende Krystalle dar, deren Grundform ein gerades Prisma mit rhombischer Basis ist. Dieselben schmelzen schon bei einer Temperatur von + 29 bis 30° C., und die so erhaltene Flüssigkeit siedet bei einer Temperatur, die zwischen + 45 bis 50° C. liegt, wobei bereits eine theilweise Zersetzung stattfindet. Stärker erhitzt, zerfällt es in Sauerstoff und Untersalpetersäure. Längere Zeit in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt, schmelzen die Krystalle, und es findet Explosion Statt.

Wasser vereinigt sich mit dem Salpetersäureanhydrid unter Erwärmung und ohne Gasentwickelung. Trockenes Ammoniak zersetzt es sehr rasch.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Salpetersäureanhydrid durch Einwirkung von vollkommen trocknem Chlorgas auf trocknes salpetersaures Silberoxyd. Die Zersetzung erfolgt nach folgender Formelgleichung:

$$AgO, NO_5 + Cl = AgCl + NO_5 + O;$$

der Sauerstoff des Silberoxyds entweicht daher gasförmig, vermengt mit Sauerstoff und Untersalpetersäure, die von einer partiellen Zersetzung der Salpetersäure selbst herrühren.

Salpetersäure. Salpetersäurehydrat.

Formel NO_5, HO oder NO_6, H. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 22,2, Sauerstoff 76,2, Wasserstoff 1,6, oder Salpetersäure 85,7, Wasser 14,3.
Specif. Gewicht 1,521 (Wasser = 1).

Eigenschaften.

Das Salpetersäurehydrat stellt eine im vollkommen reinen Zustande farblose, stechend riechende, schwach an der Luft rauchende und im höchsten Grade ätzende Flüssigkeit dar. Sie besitzt einen intensiv sauren Geschmack und röthet Lackmustinctur energisch. Die Haut, sowie überhaupt thierische Gewebe färbt sie gelb, und wirkt auf sie in hohem Grade zerstörend. Bis auf — 50° C. abgekühlt, wird sie fest, und bei 86° C. siedet sie und verwandelt sich in Dampf. Aus der Luft zieht sie begierig Wasser an und mischt sich mit selbem in allen Verhältnissen. Auf der grossen Neigung der Salpetersäure, Wasser anzuziehen, beruht es, dass sie an der Luft Nebel ausstösst oder raucht. Da sie nämlich eine ziemlich bedeutende Dampftension besitzt, so verwandelt sie sich auch bei gewöhnlicher Temperatur schon zum Theil in Dampf. Kommt nun dieser in feuchte Luft, so nimmt er aus dieser Wasser auf, und ver-

Digitized by Google

dichtet sich damit zu kleinen, unsichtbaren Bläschen, eben jenem Nebel. Durch Vermischen des Salpetersäurehydrats mit Wasser wird ziemlich viel Wärme entwickelt, und alle diese Mischungen, welche man im Allgemeinen verdünnte Salpetersäure nennt, zeigen einen höheren Siedpunkt als das Salpetersäurehydrat. Sehr bemerkenswerth ist auch das eigenthümliche Verhalten dieser Mischungen bei der Destillation. Wird nämlich Salpetersäurehydrat mit wenig Wasser vermischt der Destillation unterworfen, so geht stärkere Säure über, und wasserreichere bleibt zurück. Wird dagegen Salpetersäurehydrat mit viel Wasser gemischt, und dieses Gemisch destillirt, so sind die zuerst übergehenden Partien fast reines Wasser, und in der Retorte bleibt stärkere oder, wie man sich auch wohl ausdrückt, concentrirtere Säure zurück; dabei steigt die Temperatur der siedenden Flüssigkeit fortwährend, bis sie 123°C. beträgt. Dann aber bleibt sie stationär bis ans Ende der Destillation, und es geht eine Säure über, die 40 Proc. ihres Gewichtes Wasser enthält. Da diese Erscheinungen constante sind, und ein sich gleichbleibender Siedepunkt bei Flüssigkeiten für ein Zeichen angesehen wird, dass sie keine Gemenge, sondern Verbindungen in stöchiometrischen Verhältnissen seien, ein Wassergehalt endlich von 40 Proc. auf 60 Proc. Säure 4 Aeq. Wasser entspricht, so hat man eine Säure von solchem Wassergehalt und 123°C. Siedepunkt, welche ein specifisches Gewicht von 1,42 zeigt, ebenfalls als ein Hydrat der Salpetersäure, eine Verbindung nämlich der Salpetersäure mit Wasser, zusammengesetzt nach der Formel: NO_5, 4 HO angesehen.

Eigenthümliches Verhalten der Gemische von Salpetersäurehydrat und Wasser bei der Destillation.

Eine Säure von 1,42 specif. Gew., 123°C. Siedpunkt und 40 Proc. Wassergehalt wird als ein eigenthümliches Hydrat NO_5. 4 HO betrachtet.

Das Salpetersäurehydrat ist eine wenig beständige Verbindung, die unter dem Einflusse des Lichtes schon zersetzt wird. Einige Zeit der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, färbt sich die Säure gelb, indem sie in Untersalpetersäure: NO_4, und Sauerstoff zerfällt. Erstere bleibt in der unzersetzten Säure aufgelöst, und bedingt eben ihre gelbe Färbung; letzterer entweicht gasförmig. Sind die Gefässe, in welchen die Säure sich befindet, luftdicht verschlossen, so können sie dadurch zersprengt werden. Daher die praktische Regel, die Salpetersäure an vor dem Lichte geschützten Orten aufzubewahren. Auch durch länger fortgesetztes Kochen erleidet sie eine ähnliche partielle Zersetzung. Leitet man Salpetersäuredampf durch glühende Röhren, so wird sie vollständig in Sauerstoff und Stickstoff zerlegt. Versucht man, ihr das Hydratwasser durch wasserentziehende Agentien, wie concentrirte Schwefelsäure oder wasserfreie Phosphorsäure, zu entziehen, so zerfällt sie in salpetrige Säure und Sauerstoff. — Kohle, Schwefel und andere Metalloide, sowie die meisten Metalle zersetzen sie, indem sie sich mit einem Theil ihres Sauerstoffs chemisch vereinigen, während Untersalpetersäure, salpetrige Säure, Stickstoffoxyd oder Oxydul als anderer Factor der Zersetzung auftritt. Das Salpetersäurehydrat ist sonach ein Oxydationsmittel, und zwar ein sehr kräftiges, dessen wir uns in der Chemie sehr häufig da bedienen, wo wir Körper mit Sauerstoff verbinden wollen. Die Oxy-

Die Salpetersäure wird sehr leicht durch verschiedene Agentien zersetzt.

Sie ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel.

Digitized by Google

dation der Körper auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure erfolgt nicht selten unter Licht- und Wärmeentwickelung, daher unter Feuererscheinung; die Oxydation gewisser Metalle unter Auflösung derselben. Die Auflösung enthält das Oxyd des Metalls gebunden an die überschüssige unzersetzte Säure als Salz. Sie ist sonach keine Auflösung des Metalls im gewöhnlichen Sinne. Wegen ihrer Eigenschaft, gewisse Metalle aufzulösen, andere aber nicht, hat die Salpetersäure in der Technik den Namen Scheidewasser erhalten, weil man nämlich mittelst derselben Gold von Silber scheiden oder trennen kann, indem Silber von der Salpetersäure in oben gedachter Weise aufgelöst, d. h. oxydirt wird, Gold aber nicht.

Scheidewasser.

Das sogenannte zweite Hydrat der Salpetersäure, $NO_5, 4HO$, ist viel schwieriger zersetzbar. Es zersetzt sich nicht am Lichte und auch nicht durch länger fortgesetztes Kochen. Durch Destillation mit seinem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure kann man ihm $^3/_4$ seines Wassergehaltes entziehen und es destillirt Salpetersäurehydrat, NO_5, HO, über. Auf die meisten oxydablen Substanzen wirkt das zweite Hydrat viel weniger energisch ein, doch machen hiervon einige Metalle eine Ausnahme, welche von der verdünnten Säure angegriffen werden, während die concentrirteste auf sie ohne Wirkung bleibt.

Das zweite Hydrat der Salpetersäure ist weniger leicht zersetzbar.

Organische Stoffe werden ebensowohl von concentrirter wie von verdünnter Säure angegriffen; gewisse organische Farbstoffe, wie Indigolösung z. B., entfärbt; auch hier ist es vorzugsweise die kräftig oxydirende Wirkung der Salpetersäure, die ins Spiel kommt. Zuweilen aber werden die organischen Stoffe durch sie nur bis zu einem gewissen Grade zersetzt, indem ein Theil ihres Wasserstoffs in Form von Wasser austritt, während an die Stelle dieses Wasserstoffs Salpetersäure oder ein durch partielle Zersetzung derselben gebildetes niedrigeres Oxyd des Stickstoffs in die Verbindung eintritt. Solche organische Substanzen heissen nitrirte oder Nitroverbindungen, und werden in der organischen Chemie, wohin sie gehören, näher besprochen werden. Ein Beispiel einer derartigen Verbindung gibt die sogenannte Schiessbaumwolle. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanzen tritt beträchtliche Erhitzung auf, die sich bisweilen bis zur Entzündung steigert. Ein sehr eigenthümliches Verhalten zeigt die Salpetersäure gegen Eisenvitriollösung. Werden salpetersaure Salze oder freie Salpetersäure mit überschüssiger Schwefelsäure und hierauf mit Eisenvitriollösung vermischt, so erzeugt sich eine violette bis schwarzbraune Färbung.

Wirkung der Salpetersäure auf gewisse organische Substanzen.

Nitroverbindungen.

Unter dem Namen rothe rauchende Salpetersäure, *Acidum nitricum fumans*, versteht man eine dunkelrothe, undurchsichtige, dicke gelbe Dämpfe an der Luft ausstossende Flüssigkeit, die keine reine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von Salpetersäurehydrat und Untersalpetersäure darstellt. Sie findet als energisches Oxydationsmittel eine wenngleich beschränkte Anwendung.

Rothe rauchende Salpetersäure.

Sie ist ein Gemenge von Untersalpetersäure und Salpetersäurehydrat.

Digitized by Google

Die Salpetersäure ist eine sehr kräftige Säure, und verbindet sich mit Basen zu den salpetersauren Salzen. Diese sind ebenso wie die Säure selbst kräftige Oxydationsmittel und bewirken die Oxydation brennbarer Körper nicht selten unter Feuererscheinung und sogenannter Verpuffung. Die neutralen salpetersauren Salze sind derart zusammengesetzt, dass der Sauerstoffgehalt der Säure fünfmal so gross ist, wie der der Basis, oder, was dasselbe ist, auf je 1 Aeq. Sauerstoff der Basis ist darin 1 Aeq. Salpetersäure enthalten; enthält daher eine Basis 3 Aeq. Sauerstoff, so verbinden sich damit zu einem neutralen salpetersauren Salze 3 Aeq. Salpetersäure ($3\,NO_5$), die 15 Aeq. Sauerstoff enthalten.

Die Salpetersäure verbindet sich mit Basen zu den salpetersauren Salzen. Auch diese sind kräftige Oxydationsmittel.

Unter Sättigungscapacität einer Säure versteht man im Allgemeinen die Menge von Basis, die erforderlich, um die sauren Eigenschaften der Säure vollkommen aufzuheben oder zu neutralisiren, wie man sich technisch ausdrückt; im engeren Sinne versteht man darunter die Zahl, welche die Sauerstoffmenge einer Quantität Basis ausdrückt, die zur Sättigung von 100 Gew.-Thln. einer Säure erforderlich ist. Die Sättigungscapacität der Salpetersäure ist daher 14,75, denn da in den neutralen Salzen der Salpetersäure auf 1 Aeq. der Säure 1 Aeq. Sauerstoff der Basis kommt, so bedürfen 54 Gew.-Thle. Säure = 1 Aeq., 8 Gew.-Thle Sauerstoff in der Basis, sonach 100 Thle. 14,75, denn $54 : 8 = 100 : x = 14{,}75$.

Sättigungscapacität im Allgemeinen und insbesondere der Salpetersäure.

Vorkommen. Die Salpetersäure findet sich im freien Zustande in der Natur nicht, wohl aber in Verbindung mit Kali, Natron, Kalk und Bittererde in Gestalt salpetersaurer Salze ziemlich verbreitet; in Verbindung mit Ammoniak in sehr geringer Menge im Regenwasser nach Gewittern.

Vorkommen der Salpetersäure.

Bildung und Darstellung. Durch directes Zusammenbringen von Sauerstoff und Stickstoff unter gewöhnlichen Verhältnissen lässt sich keine Salpetersäure erzeugen. Wohl aber entsteht eine geringe Menge Salpetersäure, wenn man bei Gegenwart von Wasser durch ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff zahlreiche elektrische Funken schlagen lässt; ist neben dem Wasser auch noch eine starke Basis, wie z. B. Kali, vorhanden, so ist die Ausbeute an Salpetersäure, welche in diesem Falle als salpetersaures Kali erhalten wird, etwas bedeutender. In gleicher Weise entsteht aus atmosphärischer Luft, welche im Wesentlichen ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff ist, Salpetersäure, und hierauf scheint sich auch die Gegenwart von geringen Mengen salpetersauren Ammoniaks im Regenwasser nach starken Elektricitäts-Entladungen in der Luft: nach Gewittern zu gründen. Auf die übrigen zahlreichen indirecten Bildungsweisen der Salpetersäure werden wir an anderen Orten näher eingehen.

Zur Darstellung von grösseren Mengen von Salpetersäurehydrat wendet man gewöhnlich salpetersaures Kali, sogenannten Salpeter, an, der mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen wird. Indem die Schwefelsäure eine stärkere Säure ist, wie die Salpetersäure, sonach eine stärkere

Aus salpetersaurem Kali und Schwefelsäure.

Digitized by Google

Affinität zum Kali besitzt, macht es die Salpetersäure frei und verbindet sich mit dem Kali zu schwefelsaurem Kali. Die in Freiheit gesetzte Salpetersäure verwandelt sich in der Wärme in Dampf und destillirt über, d. h. verdichtet sich in der Vorlage.

Der Vorgang würde sonach durch folgende Formelgleichung versinnlicht:

$$KO, NO_5 + SO_3, HO = KO, SO_3 + NO_5, HO$$

Salpetersaures Kali — Schwefelsäure — Schwefelsaures Kali — Salpetersäure.

Durch Destillation von 1 Aeq. salpetersaurem Kali und 1 Aeq. Schwefelsäure erhält man die rothe rauchende Salpetersäure.

Demnach müsste man auf 1 Aeq. Salpeter 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat zur Darstellung anwenden, was 101,2 Gew.-Thln. Salpeter und 49 Gew.-Thln. Schwefelsäurehydrat entsprechen würde. Die Erfahrung lehrt aber, dass bei diesen Gewichtsverhältnissen keine reine Salpetersäure, sondern eine mit Untersalpetersäure verunreinigte Säure, die sogenannte rothe rauchende Salpetersäure, erhalten wird. Die Schwefelsäure hat nämlich eine grosse Neigung, mit Kali ein Salz zu bilden, in welchem auf 1 Aeq. Kali 2 Aeq. Schwefelsäure enthalten sind. Nimmt man daher zur Darstellung von Salpetersäure gleiche Aequivalente Salpeter und Schwefelsäure, z. B. auf 2 Aeq. Salpeter 2 Aeq. Schwefelsäure, so vereinigen sich beide Aequivalente Schwefelsäure nur mit einem Aequivalente Kali zu dem oben erwähnten Salze, zu saurem schwefelsaurem Kali, und es wird anfänglich nur ein Aequivalent Salpetersäure in Freiheit gesetzt, während das zweite Aequivalent Salpeter unzersetzt bleibt. Die Formel des sauren schwefelsauren Kalis kann folgendermassen ausgedrückt werden:

$$KO, SO_3, HO, SO_3;$$

es ist gewissermassen eine Doppelverbindung von schwefelsaurem Kali mit Schwefelsäurehydrat. Der Vorgang ist sonach durch folgendes Schema zu versinnlichen:

1 Aeq. Salpeter $= KO, NO_5$ und 1 Aeq. Schwefelsäure $= SO_3, HO$
1 „ „ $= KO, NO_5$ 1 „ „ $= SO_3, HO$

geben

1 Aeq. Salpeter . . . $= KO, NO_5$ und KO, SO_3 } = { 1 Aeq. saures
1 „ Salpetersäure $= NO_5, HO$ HO, SO_3 } = { schwefels. Kali.

Wird aber die Hitze im Laufe der Destillation bis auf eine Temperatur von 220° C. gesteigert, so wird das saure schwefelsaure Kali zersetzt, das zweite Aequivalent Schwefelsäure wird in Freiheit gesetzt und zerlegt nun den unzersetzt gebliebenen Salpeter. Allein bei dieser Temperatur zerfällt ein grosser Theil der entwickelten Säure in Untersalpetersäure und Sauerstoff, von welchen erstere in der unzersetzten Säure sich auflöst und sie verunreinigt, während letzterer gasförmig entweicht. Dasselbe geschieht, wenn wir auf 1 Aeq. Salpeter. 1 Aeq. Schwefelsäure nehmen. In diesem Falle wird nämlich nur $^1/_2$ Aeq. Salpeter zersetzt, $^1/_2$ Aeq. Salpetersäure destillirt über, und in der Retorte bleibt $^1/_2$ Aeq. unzersetzten Salpeters mit $^1/_2$ Aeq. sauren schwefelsauren Kalis zurück, welches erst in höherer Hitze, gerade so wie oben, den unzerlegt geblie-

Digitized by Google

benen Salpeter, jedoch unter partieller Zersetzung der frei werdenden Salpetersäure zerlegt.

Um reine Salpetersäure zu gewinnen, muss man daher auf 1 Aeq. Salpeter 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat anwenden, sonach auf 101,2 Gew.-Thle. Salpeter $2 \times 49 = 98$ Gew.-Thle. Schwefelsäurehydrat, oder auf 100 Thle. Salpeter 96,8 Thle. Schwefelsäurehydrat, woraus man 62,3 Thle. Salpetersäurehydrat erhält. Der Vorgang wird dann durch nachstehende Formelgleichung veranschaulicht: Reines Salpetersäurehydrat erhält man durch Destillation von 1 Aeq. salpetersaurem Kali mit 2 Aeq. Schwefelsäure,

$$KO,NO_5 + 2\,SO_3,HO = NO_5,HO + KO,SO_3,HO,SO_3,$$

oder:

1 Aeq. Salpeter $= KO,NO_5$ und 1 Aeq. Schwefelsäure $= SO_3,HO$
1 „ „ SO_3,HO

geben

1 Aeq. Salpetersäure $= NO_5,HO$ und $\left.\begin{matrix} KO,SO_3 \\ HO,SO_3 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 1 \text{ Aeq. saures} \\ \text{schwefels. Kali.} \end{matrix}\right.$

Auch aus salpetersaurem Natron, dem sogenannten Chili- oder Natronsalpeter, wird gegenwärtig durch Destillation mit Schwefelsäure Salpetersäure mit Vortheil dargestellt. Hierbei bedarf es nicht zweier Aequivalente Schwefelsäure, weil die Zersetzung schon bei niederer Temperatur vor sich geht, und man nimmt daher auf 1 Aeq. Chilisalpeter = 85 Gew.-Thle., 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat = 49 Gew.-Thle. oder auf 100 Thle. Chilisalpeter 57,6 Gew.-Thle. Schwefelsäurehydrat. aus salpetersaurem Natron und Schwefelsäure.

Die Salpetersäure liefert in ihrer Benennung ein Beispiel von der in der chemischen Nomenclatur herrschenden Inconsequenz, denn nach den weiter oben auseinandergesetzten Regeln müsste die Salpetersäure Stickstoffsäure heissen. Den Namen Salpetersäure hat sie aber von ihrer Gewinnung aus dem Salpeter erhalten, und es konnte dieser Name bisher durch keinen passenderen verdrängt werden.

Die Salpetersäure findet in den Künsten, Gewerben, in der praktischen Chemie und Pharmacie eine ausgedehnte Anwendung. Die käufliche verdünnte und mehrfach verunreinigte Salpetersäure führt den Namen Scheidewasser.

Die Salpetersäure wird im Grossen fabrikmässig dargestellt.

Untersalpetersäure.

Formel NO_4. Aeq. 46. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 30,44, Sauerstoff 69,56.
Specif. Gewicht in tropfbarflüssigem Zustande = 1,451 (Wasser = 1).
Specif. Gewicht des Dampfes 1,62 (Atmosph. Luft = 1).

Die Untersalpetersäure stellt einen Körper dar, der innerhalb ziemlich enger Temperaturgrenzen alle drei Aggregatzustände annehmen kann. Bei — 20° C. stellt sie farblose prismatische Krystalle dar, welche bei ungefähr — 13° C. sich in eine Flüssigkeit verwandeln, bis zu Eigenschaften.

Digitized by Google

einer Temperatur von 0° nahezu farblos ist, sich bei höherer Temperatur gelb und orange färbt und bei 28° C. siedet, sich in einen braunrothen Dampf verwandelnd. Ist sie bei niederer Temperatur einmal flüssig geworden, so gefriert sie erst bei ungefähr — 30° C. wieder.

Die Untersalpetersäure besitzt einen sehr unangenehmen, erstickenden Geruch, wirkt ätzend und färbt die Haut wie die Salpetersäure gelb. Sie ist ein sehr energisches Oxydationsmittel. In Berührung mit Wasser zersetzt sie sich in Salpetersäure und salpetrige Säure. Es ist

$$2\ NO_4 = NO_5 + NO_3.$$

Sie ist keine eigenthümliche Säure, und wird von einigen Chemikern als eine Verbindung von Salpetersäure mit salpetriger Säure betrachtet.

Die Untersalpetersäure ist insofern keine eigenthümliche Säure, als sie sich mit Basen nicht zu Salzen vereinigen kann. Mit solchen zusammengebracht, liefert sie ein Gemenge von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen.

Dieser Umstand, sowie manche andere Anomalien, welche die Untersalpetersäure, die übrigens noch gar nicht genügend studirt ist, darbietet, sind Veranlassung geworden, die Existenz der Untersalpetersäure als einer eigenthümlichen Verbindung in Zweifel zu ziehen. Einige Chemiker betrachten sie als eine Verbindung von Salpetersäure mit salpetriger Säure: NO_5, NO_3, wonach ihre empirische Formel verdoppelt und N_2O_8 geschrieben werden müsste, andere Chemiker halten sie für eine Verbindung von Salpetersäure mit Stickstoffoxyd, nach der Formel: $NO_2, 2\ NO_5$, zusammengesetzt, wonach ihre empirische Formel verdreifacht und N_3O_{12} geschrieben werden müsste, denn $NO_2 + 2\ (NO_5) = 3\ (NO_4)$. Wieder andere Chemiker endlich machen darauf aufmerksam, dass man die Untersalpetersäure als eine dem Salpetersäurehydrat entsprechende Verbindung ansehen könnte, in der das Wasser durch salpetrige Säure vertreten ist, und erklären hieraus die Zerlegung der Untersalpetersäure durch Wasser in Salpetersäurehydrat und salpetrige Säure:

$$NO_5, NO_3 + HO = NO_5, HO + NO_3.$$

Vorkommen und Bildung der Untersalpetersäure.

Vorkommen und Bildung. Die Untersalpetersäure findet sich in der Natur als solche nicht, bildet sich aber auf mannigfache Weise, namentlich bei der Zersetzung der Salpetersäure, und ist in der rothen rauchenden Salpetersäure des Handels enthalten (s. oben).

Darstellung,

Darstellung. Man erhält die Untersalpetersäure durch Einwirkung von Stickoxydgas auf überschüssiges Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft. Dabei vereinigen sich stets 2 Vol. Stickoxydgas mit 1 Vol. Sauerstoffgas zu 1 Vol. Untersalpetersäuredampf. Leichter und bequemer stellt man die Untersalpetersäure durch Erhitzen des salpetersauren Bleioxyds dar, welches dabei in Bleioxyd, Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfällt.

am besten durch Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd.

Die Untersalpetersäure wird durch starke Abkühlung des Recipienten verdichtet und je nach der Temperatur entweder flüssig oder krystallisirt erhalten.

In Dampfgestalt enthält die Untersalpetersäure auf $^1/_2$ Vol. Stickstoff 1 Vol. Sauerstoff, welche 1 Vol. Untersalpetersäure bilden. Da

Digitized by Google

das specifische Gewicht des Stickstoffs = 0,9712, und jenes des Sauerstoffs 1,1056 ist, so vereinigen sich

Volumverhältnisse der Untersalpetersäure.

½	Vol. Stickstoff	0,4856
1	„ Sauerstoff	1,1056
1	„ Untersalpetersäure	1,5912

In der That wurde das specifische Gewicht des Untersalpetersäuredampfes = 1,62 gefunden, was dem berechneten 1,5912 nahe genug kommt. Auch stimmt die für die Untersalpetersäure durch den Versuch gefundene Zusammensetzung mit derjenigen überein, die sich aus dem specifischen Gewichte der sich mit einander verbindenden Gase berechnet. In 1,5912 Gew.-Thln Untersalpetersäure sind nach obiger Annahme 0,4856 Gew.-Thle Stickstoff enthalten, sonach in 100 Gew.-Thln 30,51 Stickstoff, denn

$$1{,}5912 : 0{,}4856 = 100 : x = 30{,}51.$$

Es sind ferner in 1,5912 Gew.-Thln Untersalpetersäure 1,1056 Gew.-Thle Sauerstoff enthalten, sonach in 100: 69,29 Sauerstoff, denn

$$1{,}5912 : 1{,}1056 = 100 : x = 69{,}49.$$

Demnach bestänben 100 Thle. Untersalpetersäure aus:

Stickstoff . . .	30,51
Sauerstoff. . .	69,49
	100,00

Gefunden wurden aber durch die Analyse Stickstoff 30,44 und Sauerstoff 69,56, was mit den berechneten Zahlen sehr genau übereinstimmt.

Salpetrige Säure.

Formel NO_3. Aeq. 38. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 36,84, Sauerstoff 63,16.

Die salpetrige Säure ist im unverbundenen Zustande noch sehr wenig gekannt. Eigenschaften.

Sie ist, wie man sie bis jetzt kennt, eine dunkelblaue, höchst flüchtige Flüssigkeit, welche bei 0° siedet, und dann ein tief rothes Gas von eigenthümlichem, heftigem Geruch darstellt. Mit Wasser zersetzt sie sich theilweise in Stickstoffoxyd und Salpetersäure. Der Vorgang lässt sich durch nachstehende Formelgleichung ausdrücken:

$$3\ NO_3 = NO_5 + 2\ NO_2.$$

Die salpetrige Säure ist eine wirkliche Säure und verbindet sich mit Basen zu den salpetrigsauren Salzen. Dieselben können zum Theil durch Glühen von gewissen salpetersauren Salzen erhalten werden, die dabei unter Entwickelung von Sauerstoffgas in salpetrigsaure Salze übergehen. Sie entwickeln beim Zusatz anderer Säuren rothe Dämpfe.

Die salpetrige Säure ist eine wirkliche Säure und verbindet sich mit Basen zu den salpetrigsauren Salzen.

Digitized by Google

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Salpetrige Säure und salpetrigsaure Salze finden sich in der Natur nicht. Salpetrige Säure wird auf mehrfache Weise, so beim Vermischen von 4 Vol. Stickoxydgas mit 1 Vol. Sauerstoffgas, bei der Behandlung von Untersalpetersäure mit Wasser und bei der Einwirkung der Salpetersäure auf gewisse organische Substanzen, wie z. B. Stärkemehl, gebildet, allein es fehlt noch eine sichere und leicht ausführbare Methode ihrer Reindarstellung. Die vergleichsweise sicherste Methode ihrer Darstellung ist folgende:

Man giesst zu 92 Gew.-Thln. auf — 20° C. abgekühlter Untersalpetersäure mittelst einer zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre 45 Gew.-Thle. Wasser, und erwärmt die beiden sich bildenden grünen Schichten in einem Destillirapparat, dessen Vorlage mit Kältemischung umgeben ist, bis zu einer Temperatur von 28° C. In der Vorlage findet sich dann die salpetrige Säure als eine indigblaue Flüssigkeit.

Die salpetrige Säure in Dampfgestalt enthält nach der Berechnung 1 Vol. Stickstoff und $1^1/_2$ Vol. Sauerstoff.

Stickstoffoxyd. Stickoxyd.

Formel: NO_2. Acq. 30. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 46,67, Sauerstoff 53,33. Specif. Gewicht 1,039 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Das Stickstoffoxyd oder Stickoxyd, wie es der Kürze wegen wohl auch genannt wird, ist ein permanentes, farbloses, in Wasser sehr wenig lösliches Gas, dessen Geschmack und Geruch nicht bekannt sind, weil es in dem Augenblicke, wo es mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt, sich höher oxydirt und gelbrothe Dämpfe von Untersalpetersäure bildet, die einen erstickenden Geruch, ätzenden Geschmack und saure Reaction besitzen. Das Stickoxyd vereinigt sich also schon bei blosser Berührung und gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff, und da das Product dieser Vereinigung, die Untersalpetersäure, durch eine charakteristische gelbrothe Farbe ausgezeichnet ist, während das reine Stickoxyd absolut farblos erscheint, so lässt sich mittelst dieser Eigenschaft des Stickoxyds die geringste Spur von Sauerstoff in einem Gasgemenge mit Sicherheit erkennen. Bringt man zu einem solchen: Stickoxyd, und es färbt sich das Gasgemenge gelb, so enthält es Sauerstoff, bleibt es dagegen farblos, so ist darin freier Sauerstoff nicht vorhanden. Wässerige Auflösungen von Eisenoxydulsalzen absorbiren das Stickoxydgas mit grosser Begierde und färben sich dabei schwarzbraun. Man kann daher aus einem Gasgemenge Stickoxydgas durch Eisenoxydulauflösungen entfernen.

Die Oxydation des Stickstoffoxyds zu Untersalpetersäure im Augenblicke der Berührung mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasgemengen bietet ein Mittel der Erkennung des Sauerstoffs in einem Gasgemenge dar.

Das Stickoxydgas unterhält die Verbrennung einiger Körper. Angezündete Kohle und Phosphor verbrennen darin mit grossem Glanze, angezündeter Schwefel dagegen verlöscht darin. Mit Wasserstoffgas vermischt

Digitized by Google

und mit einem brennenden Körper berührt, brennt es mit einer grünlichen Flamme, indem sich dabei Wasser bildet und Stickstoff frei wird; mit Schwefelkohlenstoff gemengt, brennt es mit einer grossen weissen, schön leuchtenden Flamme ohne Explosion ab. Das Stickoxydgas ist nicht respirabel, Thiere ersticken darin, es färbt mehrere thierische Stoffe gelb, und verändert die blauen Pflanzenfarben nicht: es besitzt neutrale Reaction.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das Stickoxyd gegen concentrirte Salpetersäure und gegen Schwefelsäure. Wird Stickoxydgas in concentrirte Salpetersäure geleitet, so löst es sich in letzterer in erheblicher Menge auf, dabei entsteht aber eine wechselseitige Zersetzung; das Stickoxyd entzieht nämlich der Salpetersäure einen Theil ihres Sauerstoffs und verwandelt sich in salpetrige Säure, während dadurch auch die Salpetersäure in salpetrige Säure übergeht. Je nach der Concentration, oder, was dasselbe ist, je nach dem Wassergehalte der Salpetersäure zeigen die Lösungen des Stickoxyds in dieser Säure sehr verschiedene Farben, nämlich braun, gelb, grün und blau.

Mit Schwefelsäure verbindet sich das Stickoxyd zu einem krystallisirten Körper, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Vorkommen und Bildung. Stickoxyd findet sich in der Natur nicht vor; die gewöhnlichste Art seiner Bildung ist Reduction der höheren Oxyde des Stickstoffs durch oxydable Körper, wie Kohle, Phosphor, Metalle, organische Substanzen u. s. w. Vorkommen und Bildung.

Darstellung. Die bequemste Art der Darstellung des Stickoxydgases ist folgende: Darstellung

Man löst Kupferdrehspähne in mässig concentrirter Salpetersäure von 1,2 — 1,3 specif. Gew. auf und fängt das sich entwickelnde Gas über Wasser auf. Indem das Kupfer sich auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs der Salpetersäure zu Kupferoxyd oxydirt, wird letztere zu Stickoxyd reducirt, welches gasförmig entweicht, während das Kupferoxyd mit einem anderen Antheil unzersetzter Salpetersäure salpetersaures Kupferoxyd bildet. Der Vorgang wird durch folgende Formelgleichung ausgedrückt: aus Kupfer und Salpetersäure.

$$3\ Cu + 4\ NO_5 = 3\ (CuO, NO_5) + NO_2.$$

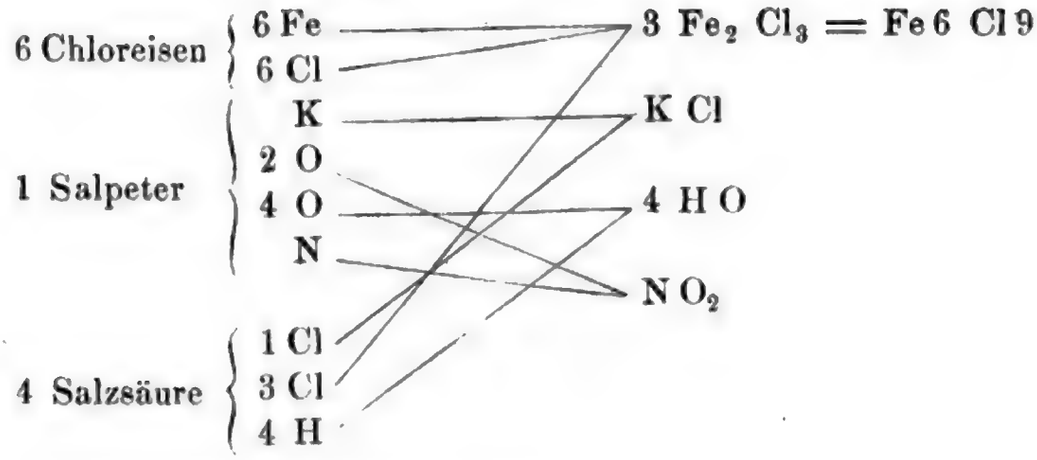
Sowie Kupfer wirken auch Silber und Quecksilber.

Eine andere Methode der Darstellung des Stickoxydgases besteht darin, Salpeter mit einer Lösung von einfach Chloreisen in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure zu erwärmen, es bildet sich dabei Eisenchlorid, Chlorkalium, Wasser und Stickoxydgas, welches entweicht. Die Formelgleichung ist folgende: aus Eisenchlorür, Salpeter und Salzsäure.

$$6\ FeCl + KO, NO_5 + 4\ ClH = NO_2 + 3\ (Fe_2Cl_3) + KCl + 4\ HO.$$

Deutlicher wird der Vorgang durch nachstehendes Schema:

Digitized by Google



Ein Volumen Stickoxydgas besteht aus:

Volumverhältnisse des Stickoxyds.

$^1/_2$ Vol. Stickstoff . . .	0,4856
$^1/_2$ Vol. Sauerstoff	0,5528
1 Vol. Stickoxyd	1,0384.

Die directe Bestimmung des specifischen Gewichtes des Stickoxydgases ergiebt 1,0392, welche Zahl mit der berechneten sehr nahe übereinstimmt. Zu Stickoxydgas vereinigen sich also gleiche Volumina Stickstoff und Sauerstoff ohne Verdichtung, und das Volumen der Verbindung ist gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile. Wie ferner erhellt, nehmen, da die Formel des Stickoxyds NO_2 ist, 2 Aeq. Sauerstoff denselben Raum ein, wie 1 Aeq. Stickstoff.

Stickstoffoxydul. Stickoxydul.

Formel NO. Aeq. 22. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 63,77, Sauerstoff 36,23. Specif. Gewicht 1,527 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Das Stickstoffoxydul ist ein Gas, welches mit dem Sauerstoffgase sehr grosse Aehnlichkeit in einigen Eigenschaften zeigt, sich davon aber durch andere sehr wesentlich unterscheidet. Es ist farblos, besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen süsslichen Geruch und Geschmack, ist schwerer wie atmosphärische Luft und coërcibel, d.h. es kann bei einer Temperatur von 0° und einem Drucke von 50 Atmosphären, sonach einem Drucke, welcher 50 mal so gross ist, wie der der atmosphärischen Luft, verdichtet werden. Es stellt dann eine tropfbare Flüssigkeit dar, die bei — 88° C. siedet, und dabei solche Verdunstungskälte entwickelt, dass sie sich bis zu — 105° C. abkühlt, und dabei zu einem festen krystallinischen Körper erstarrt. Im flüssigen Zustande ist es durch ein ausserordentlich geringes Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnet.

Das Stickoxydulgas ist in Wasser, namentlich in kaltem, ziemlich löslich, und ertheilt diesem seinen Geschmack und Geruch. Von war-

Digitized by Google

mem Wasser wird es weniger leicht aufgenommen und wird daher bei seiner Darstellung zweckmässig über warmem Wasser aufgefangen.

Das Stickoxydulgas unterhält die Verbrennung der Körper, und brennbare Körper, wie Kohle, Schwefel, Phosphor, Eisen, verbrennen darin angezündet mit einem ähnlichen Glanze, wie in Sauerstoffgas. Auch entflammt sich darin ein nur an einzelnen Stellen noch glimmender Spahn von selbst wieder, gerade so wie im Sauerstoffgase. Endlich gibt das Stickoxydulgas auch mit Wasserstoffgas gemischt Knallluft, d. h. ein explosives Gasgemenge. Demungeachtet aber bietet die Unterscheidung des Stickoxydulgases vom Sauerstoffgase keine Schwierigkeit dar. Abgesehen nämlich von seiner Verdichtbarkeit, seinem höheren specifischen Gewichte und seiner viel bedeutenderen Löslichkeit in Wasser, gibt das Stickoxydulgas mit Stickoxydgas gemengt keine rothgelben Dämpfe von Untersalpetersäure, sondern bleibt farblos, während freies Sauerstoffgas mit Stickoxydgas gemengt sich sogleich gelbroth färbt.

Es ist respirabel und wirkt berauschend.

Das Stickoxydulgas kann eingeathmet werden, es ist respirabel, dabei wirkt es aber eigenthümlich berauschend, und erzeugt einen Zustand von Trunkenheit, der meist von sehr angenehmen Hallucinationen, ausgelassener Fröhlichkeit, Lachlust und rasch wechselndem Ideenfluge begleitet ist. Wegen dieser Wirkungen wurde das Gas auch wohl Lustgas genannt. Länger eingeathmet bringt es Stupor, Gefühllosigkeit, bei Einzelnen auch wohl heftige Gefäss- und Nervenaufregung, bis zu maniacalischen Anfällen sich steigernd, hervor. Entzieht man dem Stickstoffoxydul durch erhitzte oxydirbare Körper seinen Sauerstoff, so bleibt Stickstoff zurück, dessen Volumen so viel beträgt, wie das Volumen des Stickoxyduls.

Vorkommen. Bildung und Darstellung.

Vorkommen. Das Stickstoffoxydul findet sich in der Natur nicht.

Bildung und Darstellung. Das Stickstoffoxydul bildet sich auf mehrfache Weise durch Reduction der höheren Oxyde des Stickstoffs, so z. B. durch Reduction des Stickoxyds mittelst schwefligsaurer Salze, durch Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure.

Am leichtesten erhält man es durch Erhitzen von salpetersaurem Ammoniak.

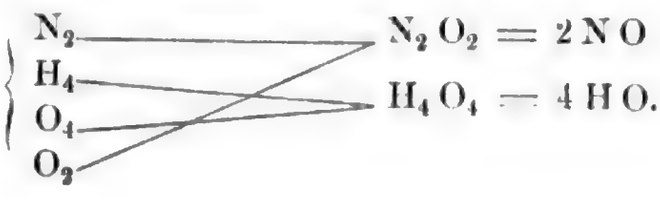
Am reinsten und leichtesten erhält man es aber durch Erhitzen des salpetersauren Ammoniaks, eines Salzes, welches dabei geradeauf in Stickstoffoxydul und Wasser zerfällt. Die Zusammensetzung des salpetersauren Ammoniaks wird ausgedrückt durch die Fermel:

$$N H_4 O, N O_5$$

und die Zerlegung durch nachstehende Formelgleichung:

$$N H_4 O, N O_5 = 2 N O + 4 H O$$

und versinnlicht durch folgendes Schema:



Digitized by Google

1 Aeq. salpetersaures Ammoniak liefert demnach geradeauf 4 Aeq. Wasser und 2 Aeq. Stickstoffoxydul.

Volumverhältnisse.

Bereits weiter oben wurde bemerkt, dass, wenn man Stickoxydulgas durch oxydable Körper, z. B. Kalium, zersetzt, das Volumen des rückständigen Stickstoffgases gleich ist dem Volumen des Stickoxydulgases selbst. Es muss sonach bei der Vereinigung der beiden Gase Condensation stattfinden.

Zieht man von dem Gewichte eines Volumens Stickoxydulgas oder von seinem specifischen Gewichte, was dasselbe ist, = 1,527

das Gewicht eines Volumens Stickstoff ab . = 0,972

so bleibt . . . . . 0,555.

Diese Zahl stimmt aber sehr nahe überein mit dem Gewichte eines halben Volumens Sauerstoff, denn $\frac{1,1056}{2} = 0,5528$.

Demnach entstände das Stickoxydulgas durch Vereinigung von 1 Volumen Stickstoff mit $^1/_2$ Volumen Sauerstoff, wobei Verdichtung zu einem Volumen stattfindet.

1 Volumen Stickstoff	0,972
$^1/_2$ Volumen Sauerstoff	0,552
1 Volumen Stickoxydul . . .	1,524.

Eine Zahl, welche mit der durch den Versuch gefundenen 1,527 so nahe übereinstimmt, dass ein Zweifel an der Richtigkeit obiger Folgerungen nicht bestehen kann. Setzt man die Proportionen an:

1,524 : 0,972 = 100 : x =	63,77	N
1,524 : 0,552 = 100 : x =	36,23	O
	100,00,	

so erhält man obige Zahlen für die procentische Zusammensetzung des Gases.

Daraus, dass im Stickoxydulgas 1 Vol. Stickstoff mit $^1/_2$ Vol. Sauerstoff zu einem Volumen Stickoxydulgas verdichtet sind, erklärt sich, warum das Volumen des aus der Verbindung frei werdenden Stickstoffs gleich ist dem Volumen der Verbindung.

Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff.

Atmosphärische Luft.

Atmosphärische Luft.

Unter Atmosphäre oder atmosphärischer Luft verstehen wir bekanntlich die unsern Planeten umgebende gasförmige Hülle, die, wie bereits beim Sauerstoff auseinandergesetzt wurde, in so wesentlicher Beziehung

Digitized by Google

zum Athmungs- und daher Lebensprocesse der Thiere und Pflanzen steht. Die Bestandtheile dieser gasförmigen Hülle sind zwei uns nun bereits bekannte Gase, nämlich Sauerstoff und Stickstoff, ferner Wasserdampf oder Wassergas, wovon wir ebenfalls bereits gehandelt haben, und endlich Kohlensäure, ein Gas, von dem erst später die Rede sein kann. Diese Bestandtheile können als die wesentlichen angesehen werden, während ausserdem noch kleine und veränderliche Quantitäten anderer Gase in der Luft enthalten sein können, die von der Erdoberfläche entwickelt werden, deren Menge aber so gering ist im Vergleich zur Masse der Atmosphäre und ihrer übrigen Bestandtheile, dass sie wegen ihrer raschen Diffusion der Beobachtung entgehen. Zu diesen Gasen zählt das Ammoniak, welches einen ziemlich constanten Minimalbestandtheil der atmosphärischen Luft ausmacht.

Zusammensetzung derselben.

Von allen diesen Bestandtheilen betragen aber mit Ausnahme des Stickstoffs und Sauerstoffs die übrigen zusammengenommen kaum ein Volumenprocent.

In Bezug auf die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft hat sich die höchst merkwürdige Thatsache ergeben, dass auf allen Punkten der ganzen Erdoberfläche Sauerstoff und Stickstoff darin in genau demselben Verhältnisse enthalten sind, während der Gehalt an Kohlensäure und Wassergas ein ziemlich wechselnder ist. In 100 Raumtheilen atmosphärischer Luft sind überall und unter allen Umständen nahezu 79 Raumtheile Stickstoff und 21 Raumtheile Sauerstoff enthalten, was dem Gewichte nach für 100 Gewichtstheile atmosphärischer Luft 23,2 Procent Sauerstoff beträgt.

Unveränderlichkeit der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.

Würde die Luft nur aus Stickstoff und Sauerstoff bestehen, so könnte man sagen, 100 Vol. enthalten genau 79 Vol. Stickstoff und 21 Vol. Sauerstoff, so aber erleidet durch den Gehalt an Kohlensäure und Wassergas dieses Verhältniss eine geringe Alteration, und es sind im Mittel in 100 Volumtheilen atmosphärischer Luft enthalten:

Stickstoff	78,492
Sauerstoff	20,627
Wassergas	0,840
Kohlensäure	0,041
	100,00

Auf den Gehalt an Sauerstoff und Stickstoff in der Luft bleiben alle Verhältnisse des Klimas, der Erhebung über die Meeresfläche, der geographischen Breite, der Vegetation etc. ohne allen bemerkbaren Einfluss, und es besitzt die Luft eine Unveränderlichkeit der Zusammensetzung, welche bei dem Umstande, dass derselben durch die zahllosen Verbrennungs- und Oxydationsprocesse auf unserer Erdoberfläche, sowie durch die Respiration so vieler Millionen von Thieren und Menschen in jedem Augenblicke unseres Daseins so grosse Quantitäten Sauerstoff entzogen werden, unverständlich bleiben würde, wüsste man nicht, dass der

Digitized by Google

Sauerstoff in die Luft wieder vermittelst der Pflanzen zurückkehrt, wie bereits weiter oben (S. 80) auseinandergesetzt wurde.

Gründe, warum man die atmosphärische Luft als ein Gemenge, und nicht als eine chemische Verbindung betrachtet.

Eine andere hier zu erörternde Frage ist aber die: Warum betrachtet man die atmosphärische Luft als ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff, und nicht als eine chemische Verbindung dieser beiden Gase, wofür doch schon der Umstand sprechen würde, dass die atmosphärische Luft ihre Bestandtheile in unveränderlicher Gewichts- und Volumenmenge enthält? — Es gibt viele sehr gewichtige Gründe, welche gegen diese Ansicht und dafür sprechen, dass die Luft keine chemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff ist. Diese Gründe sind folgende:

1. In der atmosphärischen Luft finden sich die Eigenschaften des Sauerstoffs und Stickstoffs wieder, nur durch ihre gleichzeitige Gegenwart modificirt, während es ja eine Eigenthümlichkeit der Affinität ist, dass unter ihrem Einflusse neue Körper mit neuen Eigenschaften entstehen.

2. Die Erfahrung lehrt, dass bei der chemischen Vereinigung zweier Gase stets Wärme frei wird; wenn man aber Stickstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss mischt, wie sie in der Luft enthalten sind, so bemerkt man keinerlei Wärmeentwickelung, und das Gemenge besitzt genau alle Eigenschaften der atmosphärischen Luft.

3. Es ist ein allgemein gültiges Gesetz, dass sich Gase stets nach einfachen Raumverhältnissen ihrer Bestandtheile chemisch vereinigen. Das der gefundenen Zusammensetzung am meisten sich nähernde einfache Raumverhältniss der Bestandtheile der atmosphärischen Luft wäre aber:

4 Vol. Stickstoff	oder	80 Vol. Stickstoff
1 „ Sauerstoff		20 „ Sauerstoff
5		100

Diese Zahlen aber entfernen sich von den gefundenen viel zu sehr, als dass man die Differenz Beobachtungsfehlern oder der Unvollkommenheit der Methode zuschreiben könnte, wozu man um so weniger berechtigt ist, als die nach den verschiedensten Methoden ausgeführten Luftanalysen stets zu demselben Resultate geführt haben.

4. Ein sehr wichtiger Grund gegen die Annahme, dass die atmosphärische Luft eine chemische Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff sei, liegt in dem Verhalten der atmosphärischen Luft gegen Wasser. Wasser mit atmosphärischer Luft geschüttelt, oder überhaupt längere Zeit damit in Berührung, löst eine gewisse Menge davon auf, wie denn auch unser gewöhnliches auf der Erde tropfbarflüssig vorkommendes Wasser stets lufthaltig ist. Treibt man aber diese Luft aus dem Wasser aus, und untersucht sie, so findet man, dass sie nicht die Zusammensetzung besitzt, wie die atmosphärische Luft, was doch der Fall sein müsste, wenn die Luft wirklich eine chemische Verbindung wäre, sondern man findet sie sauerstoffreicher. 100 Raumtheile einer solchen vom Wasser aufgelösten Luft enthalten 34,9 Raumtheile Sauerstoff und 65,1 Raumtheile Stickstoff. Ist

Digitized by Google

aber die atmosphärische Luft ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, so erklärt sich diese Zusammensetzung ganz einfach, es wird nämlich dann das Wasser aus der Luft von dem Gase verhältnissmässig mehr aufnehmen, welches in Wasser löslicher ist, und dies ist in der That beim Sauerstoffgas der Fall.

So gewichtig diese Gründe sind, so bleibt es doch sehr bemerkenswerth, dass das Volumenverhältniss des Stickstoffs zum Sauerstoff nicht allein sich dem einfachen: 4 Vol. N und 1 Vol. O ziemlich nähert, sondern auch das Gewichtsverhältniss der Formel N_2O. Nehmen wir nämlich den Sauerstoffgehalt dem Gewichte nach in runder Zahl zu 23 und den Stickstoff zu 77 an, so verhält sich:

N : O 2 Aequ. N
77 : 23 = 28 : x = 8,3.

Eigenschaften der atmosphärischen Luft.

Die Eigenschaften der atmosphärischen Luft sind die eines permanenten, farb- und geruchlosen Gases, und zwar eines Gemenges von Sauerstoff und Stickstoff, sonach zweier Gase, die wir bereits kennen gelernt haben; doch sind die negativen Eigenschaften des Stickstoffs durch die positiven des Sauerstoffs natürlich aufgehoben. Sie ist schlechter Wärme- und Elektricitätsleiter, wie alle Gase wägbar, und zwar wiegen 1000 C. C. derselben bei 0° und 0,760 Millimeter Luftdruck 1,29363 Grammes. Ihr specifisches Gewicht wird = 1 gesetzt und dient als Einheit für die Bestimmung der specifischen Gewichte aller übrigen Gase und Dämpfe. Nähme man das Gewicht des Sauerstoffs als Einheit des specifischen Gewichtes an, so wäre das specifische Gewicht der Luft = 0,90446. Die atmosphärische Luft ist sonach leichter wie Sauerstoff, sie ist ferner 773 mal leichter wie Wasser und 10513,5 mal leichter wie Quecksilber.

Ihr specif. Gew. wird = 1 gesetzt.

Druck der atmosphärischen Luft.

So gering sonach auch das Gewicht der atmosphärischen Luft ist, so übt sie doch in Folge dieses Gewichtes einen sehr bedeutenden Druck auf die Oberfläche der Erde und alles darauf Befindliche aus. Dieser Druck ist wegen der verschiedenen Dichtigkeit der Luft in verschiedenen Höhen über der Meeresfläche ein verschiedener. Da die atmosphärische Luft nämlich elastisch, d. h. zusammendrückbar ist, und die unteren Schichten der Luft das Gewicht der oberen zu tragen haben, sie ferner von der Erde angezogen wird, so muss sie an der Erdoberfläche selbst am dichtesten, d. h. am schwersten sein, und hier den stärksten Druck ausüben. In der That findet man auch, dass der Druck, den sie ausübt, mit der Erhebung über die Meeresfläche abnimmt.

Der mittlere Druck der Luft an der Meeresfläche ist = dem Drucke einer Quecksilbersäule von 28 Par. Zoll Höhe.

Der Druck, welchen die atmosphärische Luft auf die Erde ausübt, kann gemessen werden. Das dazu dienende Instrument ist das Barometer. Mittelst dieses Instrumentes findet man, dass der mittlere Druck, welchen die Luft an der Meeresfläche ausübt, gleich ist dem Drucke einer Quecksilbersäule von 28 Pariser Zoll oder 760 Millimeter Höhe. Da nun eine Quecksilbersäule von 28 Par. Zoll Höhe und einem Quadratzoll Querschnitt ungefähr 16 preussische Pfunde wiegt, so drückt die Luft jeden

Digitized by Google

Quadratzoll der Erdoberfläche mit dem Gewichte von 16 Pfunden, und jeden Quadratfuss mit dem Gewichte von 2304 Pfunden oder 23 Centnern. Da ferner eine Quecksilbersäule von 28 Zoll einer bis ans Ende der Atmosphäre reichenden Luftsäule von gleichem Querschnitt das Gleichgewicht hält, so muss, — weil das Wasser 13,5 mal leichter ist, wie Quecksilber, und da, wenn zwei Flüssigkeitssäulen sich das Gleichgewicht halten sollen, sich ihre Höhen umgekehrt verhalten müssen, wie ihre Dichtigkeiten, — die Höhe einer Wassersäule, welche einer Luftsäule von gleichem Querschnitt das Gleichgewicht hält, ungefähr 32 Fuss betragen, was in der That der Fall ist. Der Luftdruck nimmt aus Gründen, welche wir bereits weiter oben erörtert haben, mit der Erhebung über die Meeresfläche und mit ihm die Dichtigkeit der Luft ab. In einer Höhe von 13407 Par. Fuss hat sie eine nur halb so grosse Dichtigkeit, wie an der Meeresfläche. Aus Berechnungen ergibt sich, dass die atmosphärische Luft eine Grenze hat und ihre Gesammthöhe ungefähr $9^3/_4$ geographische Meilen beträgt.

Die Dichtigkeit der Luft nimmt mit der Erhebung über die Meeresfläche ab.

Auch an der Meeresfläche aber ist der Druck der Luft gewissen Schwankungen unterworfen, welche in Luftströmungen, der sphäroidischen Gestalt der Erde, und anderen noch nicht näher gekannten Ursachen begründet sind.

Barometerstand. Normal-Barometerstand.

Unter Barometerstand verstehen wir die Höhe der Quecksilbersäule im Barometer, die nach der Verschiedenheit des Luftdrucks natürlich eine verschiedene und dem Luftdrucke proportional ist. Unter Normalbarometerstand verstehen wir den mittleren Barometerstand an der Meeresfläche, d. h. eine Höhe der Quecksilbersäule von 760 Millimeter oder nahezu 28 Par. Zoll.

So wie alle Körper überhaupt, wird auch die atmosphärische Luft durch die Wärme ausgedehnt. Bereits in der Einleitung dieses Werkes wurde auseinandergesetzt, dass sich alle Gase ohne Unterschied ihrer Natur zwischen gleichen Temperaturgrenzen gleichmässig ausdehnen; diesem Gesetze folgt auch die atmosphärische Luft, und es ist ihr Ausdehnungscoëfficient wie der aller übrigen Gase 0,003665, d. h. die Luft dehnt sich durch Wärme für jeden Temperaturgrad um 0,003665 ihres Volumens aus. 100 Volumtheile atmosphärischer Luft von 0° auf 100° C. erwärmt, werden zu 136,65 Volumtheilen ausgedehnt. Dieses Gesetz erleidet eine Einschränkung, indem man gefunden hat, dass dieser Coëfficient bei stärkerem Drucke etwas steigt, doch ist diese Zunahme von keinem wesentlichen Einfluss auf die Gültigkeit des Gesetzes bei den gewöhnlich vorkommenden Schwankungen des Atmosphärendruckes.

Ihr Ausdehnungscoëfficient ist = 0,003665.

Durch Abkühlung zieht sich die Luft, wie alle Körper, auf ein geringeres Volumen zusammen, indem sie dabei ebenfalls obigem Coëfficienten folgt. Das Volumen der Gase, und sonach auch der atmosphärischen Luft ist aber, wie bereits weiter oben gezeigt wurde (S. 14), nicht allein abhängig von der Temperatur, sondern auch von dem Drucke, dem sie ausgesetzt sind. Je stärker sie zusammengedrückt werden, desto

Digitized by Google

mehr vermindert sich ihr Volumen. Die atmosphärische Luft folgt daher dem sogenannten Mariotte'schen Gesetze, welches lautet: Mariotte's Gesetz.

Die Volumina der Gase verhalten sich umgekehrt proportional dem Drucke, unter dem sie sich befinden.

Das Volumen der atmosphärischen Luft ist sonach, wie das aller übrigen Gase, abhängig von der Temperatur und vom Drucke, der auf sie wirkt.

Diese beiden Gesetze haben eine sehr hervorragende praktische Bedeutung. Es kommt nämlich nicht selten in der praktischen Chemie vor, dass Gase, die sich über Sperrflüssigkeiten in Röhren oder Gloken von Glas eingeschlossen finden, gemessen werden. Da nun aber das Volumen eines Gases bei verschiedener Temperatur und bei verschiedenem Luftdrucke, dessen Einfluss sich auf das Volumen der Gase natürlich auch geltend macht, ein verschiedenes ist, so ist klar, dass eine Volumenbestimmung eines Gases keinen Werth hat, wenn man die Temperatur und den Barometerstand nicht kennt, unter welchen sie genommen wurde. Um gemeinverständliche Resultate zu erhalten, ist man übereingekommen, die bei einer bestimmten Temperatur und bei einem bestimmten Barometerstande gemessenen Gasvolumina stets auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand, d. h. auf eine Temperatur von 0° und einen Barometerstand von 760 Millimeter zu reduciren. Zu diesem Behufe findet nachstehende Formel Anwendung: Praktische Bedeutung dieser Gesetze. Reduction der Gasvolumina auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand.

Nennt man das Volumen eines Gases bei 0° und 760^{mm} Barometerstand x, so ist es bei t °C. und 760^{mm} B.St. $= x\,(1 \times 0{,}003665 \,.\, t)$, und bei t °C. und b mm B.St. nach dem Mariotte'schen Gesetze:

$$= \frac{760\ x\ .\ (1 + 0{,}003665\ .\ t)}{b},$$

setzt man dieses Volumen $= v$, so ist

$$x = \frac{b\ .\ v}{760\ .\ (1 + 0{,}003665\ .\ t)}\text{*}).$$

Bei Volumensbetimmungen von Gasen ist ferner darauf Rücksicht zu nehmen, ob sie trocken oder mit Wasserdampf gemengt sind. Ist letzteres der Fall, so muss die Tension des Wasserdampfes in Betracht gezogen und die dadurch bedingte Spannkraft, in Millimetern ausgedrückt, von dem Barometerstande abgezogen werden. Hierbei kann auch die Tension des Wasserdampfes in Betracht kommen.

So wie alle übrigen Gase besitzt auch die atmosphärische Luft die Eigenschaft, sich vermöge ihrer Expansivkraft mit allen übrigen gasförmigen Körpern mehr oder minder rasch zu vertheilen oder zu diffundiren. Wenn man zwei Gefässe, von denen das Diffusion der Gase.

*) Hat man ein Gas von einer höheren Temperatur auf eine niedrigere zu reduciren, so ist die Formel, wenn x das Volumen des Gases bei dieser Temperatur ist:

$$\frac{x}{(1 + 0{,}003665\ .\ t)}.$$

Digitized by Google

eine Kohlensäuregas und das andere Wasserstoffgas enthält, mit einander durch eine enge Röhre verbindet, so findet man nach einiger Zeit die Kohlensäure und das Wasserstoffgas in beiden Gefässen gleichmässig verbreitet. Diese Erscheinung nennt man Diffusion der Gase.

Wenn ein Raum zwei oder mehrere Gase gemengt enthält, so ist die Expansivkraft derselben gleich der Summe der Pressungen der einzelnen Gase. Es verhält sich jedes Gas in Beziehung auf die anderen wie ein leerer Raum, oder seine Spannkraft setzt der des anderen Gases keinen Widerstand entgegen. Diese Erscheinung lässt sich auch so ausdrücken: der Verbreitung eines Gases in einem Raume setzt ein anderes in diesem Raume befindliches Gas kein Hinderniss entgegen. Nach Graham verhalten sich die diffundirten Gasvolumina umgekehrt wie die Quadratwurzel aus der Dichtigkeit dieser Gase. Die Geschwindigkeit, mit welcher diese Diffusion erfolgt, ist ungleich bei verschiedenen Gasen, und zwar im Allgemeinen desto grösser, je specifisch leichter das in der Diffusionsröhre enthaltene Gas ist.

Praktische Folgerungen, gezogen aus der Diffusion der Luft durch feste Körper, Bausteine, Mörtel für die Salubrität unserer Wohnungen.

Die Diffusion der Gase und der atmosphärischen Luft erfolgt auch durch feste Körper, wenn dieselben porös sind, durch Gyps, Bausteine, Kork, thierische Blase und Cautchouk, ferner durch irdene unglasirte Gefässe, endlich selbst durch dünne Schichten von Flüssigkeiten.

Diese Thatsache ist von grosser praktischer Wichtigkeit für die Salubrität unserer Wohnungen. Bisher hat der Mensch, einem glücklichen Gefühle folgend, zur Erbauung von Wohnungen immer Materialien gewählt, durch welche die Diffusion der Gase von statten gehen kann. Eine nothwendige Bedingung für die Möglichkeit des Verweilens in Räumen ist die Möglichkeit des Luftwechsels. Wenn Menschen und Thiere in von der äusseren Luft vollkommen abgeschlossenen Räumen verweilten, so würde die Luft sehr bald verdorben, sie würde verarmt an Sauerstoff und beladen mit Kohlensäure. Da nun aber die Kohlensäure ein positiv schädliches Gas ist, so würden bei den Personen, die solche Luft athmen müssten, sich Symptome krankhafter Natur kundgeben, lange bevor jener Punkt eingetreten wäre, wo der Sauerstoff der Luft so vermindert erschiene, dass er zum Athmen nicht mehr hinreichte. In unseren Wohnungen wird nun der Luftwechsel nicht allein, wie man vielfach irrthümlich glaubt, nur durch die Ritzen und Spalten unserer Fenster und Thüren, durch das Oeffnen derselben vermittelt, sondern in viel höherem Grade durch die Myriaden Poren unserer Mauerwände. Je leichter die Diffusion durch diese von statten geht, desto vollständiger wird der Luftwechsel sein, und wegen der porösen Beschaffenheit unserer Backsteine und Sandsteine sind in dieser Beziehung dieselben Marmor, Granit, bei weitem vorzuziehen, und Häuser von Eisen oder Glas, durch welche Diffusion nicht stattfindet, würden am Ende ebenso unbehaglich sein, wie sogenannte Makintosh-Kleider, und zwar aus demselben Grunde. Es wäre ferner wohl möglich, dass die Schädlichkeit feuchter Wohnungen für die Gesundheit nicht so sehr auf der Einwirkung der Feuchtigkeit auf

Digitized by Google

den Organismus, als vielmehr darauf beruhen würde, dass durch die Feuchtigkeit die Poren der Bausteine, des Mörtels verschlossen und dadurch für die Diffusion der Luft als kleine Wassersperren untauglich würden.

Luftgehalt des Wassers.

In Wasser ist die atmosphärische Luft etwas löslich, doch wurde bereits weiter oben auseinandergesetzt, dass die vom Wasser gelöste Luft nicht mehr die Zusammensetzung der atmosphärischen besitzt, sondern sauerstoffreicher ist. Das auf unserer Erde tropfbarflüssig vorkommende Wasser enthält stets mehr oder weniger Luft aufgelöst, und durch diese Luft geht die Respiration der Fische und Wasserthiere vor sich. Durch Erhitzen des Wassers wird die Luft aus selbem ausgetrieben und ebenso auch durch Verminderung des auf selbem lastenden Druckes, unter der Luftpumpe u. s. w. Der Gehalt unseres Brunnen-, Seewassers etc. an Luft ist daher auch vom Luftdrucke abhängig, und es erklärt sich hieraus, warum in Alpenseen keine Fische leben können, da bei einer Erhebung von 5000 — 6000 Fuss über die Meeresfläche in Folge des verminderten Luftdruckes das Wasser dieser Seen nicht mehr Luft genug aufgelöst enthält, um die Respiration der Fische unterhalten zu können.

Ueber die Rolle des Sauerstoffs der Luft bei der Verbrennung der Körper und der Respiration der Thiere und Menschen wurde bereits weiter oben bei Gelegenheit des Sauerstoffs gesprochen.

Eudiometrische Methoden.

Die Methoden, deren man sich bedient, um die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft zu ermitteln, heissen eudiometrische. Sie beruhen alle darauf, dass man einem vorher genau gemessenen Volumen Luft mittelst eines leicht oxydirbaren Körpers, wie Wasserstoff, Phosphor, feinvertheiltes Eisen etc. etc., den Sauerstoff entzieht und das Volumen oder Gewicht des verschwundenen Sauerstoffgases, oder das des rückständigen Stickstoffgases durch Wägung oder Messung bestimmt. Die Menge des Wassers und der Kohlensäure wird bestimmt, indem man gemessene Volumina Luft durch vorher genau gewogene Röhren leitet, welche Substanzen enthalten, die das Wasser und die Kohlensäure vollständig zurückhalten. Zur Bestimmung des Wassers dienen mit Chlorcalcium gefüllte Röhren, zur Bestimmung der Kohlensäure mit Kalihydrat gefüllte. Ihre Gewichtszunahme entspricht dem Wasser- und Kohlensäuregehalte für das durchgeleitete Luftvolumen.

Schliesslich möge hier die Erläuterung eines Ausdruckes Platz finden. Man spricht in der Physik und Chemie oft von einem Drucke von 3, 6, 30, 50 etc. Atmosphären, dem ein Gas ausgesetzt wird, oder der überhaupt auf einen Körper wirkt. Unter dem Ausdruck Druck einer Atmosphäre versteht man einen Druck gleich dem Gewichte einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter Höhe, unter einem Drucke von 3, 6, 30, 50 Atmosphären einen solchen, der 3 mal, 6 mal, 30 mal, 50 mal so gross ist, wie der einer Quecksilbersäule von der bezeichneten Höhe.

Digitized by Google

Geschichtliches.

Geschichtliches zu den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Die wässrige Salpetersäure scheint schon den Arabern bekannt gewesen zu sein. Ihre Zusammensetzung wurde aber erst 1785 durch Cavendish festgestellt. Die wasserfreie Salpetersäure ist erst seit 1850 durch eine Untersuchung St. Claire Deville's bekannt. Die Natur der Untersalpetersäure wurde vorzugsweise durch Berzelius, Gay-Lussac und Dulong studirt, welchen Chemikern wir auch diejenigen Kenntnisse verdanken, die wir über die salpetrige Säure besitzen. Hales erhielt zuerst das Stickoxydgas, Priestley 1766 das Stickoxydulgas, die Wirkungen des letztern wurden namentlich durch H. Davy und W. Gregory festgestellt. Die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft wurde beinahe gleichzeitig von Scheele und Lavoisier ermittelt, von Letzterem durch höchst sinnreiche und exacte Versuche, die noch heutzutage als ein Muster experimentell-wissenschaftlicher Forschung angesehen werden müssen.

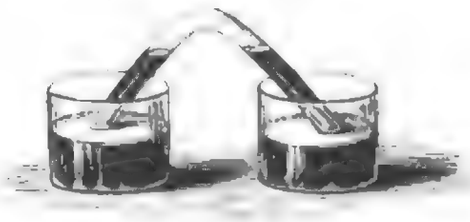
Chemische Technik und Experimente.

Beweis, dass sich durch Einwirkung von elektr. Funken auf ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff Salpetersäure bildet.

Dass sich Stickstoff und Sauerstoff durch den elektrischen Funken bei Gegenwart von Wasser und einer starken Basis zu Salpetersäure verbinden können, lässt sich durch nachstehenden Versuch zeigen:

Eine U-förmig gekrümmte mit Quecksilber gefüllte Glasröhre (Fig. 44) stellt man mit ihren beiden offenen Enden in zwei mit Quecksilber gefüllte Gläser, und lässt in den oberen Theil der U-förmigen Röhre eine gewisse Menge von Luft und etwas Kalilauge treten. Man verbindet hierauf das Quecksilber des einen Glases mit dem Conductor einer Elektrisirmaschine, und das des anderen Glases durch eine Metallkette mit dem Fussboden. Durch anhaltendes Drehen der Scheibe der Elektrisirmaschine lässt man eine Reihe elektrischer Funken durch die in der Glasröhre enthaltene Luft schlagen, worauf die Vereinigung einer gewissen Menge der beiden Gase erfolgt. Die Kalilösung enthält dann eine gewisse Menge salpetersaures Kali, worin sich die Salpetersäure durch die geeigneten Reagentien, namentlich durch Indigolösung und Schwefelsäure, nachweisen lässt.

Fig. 44.



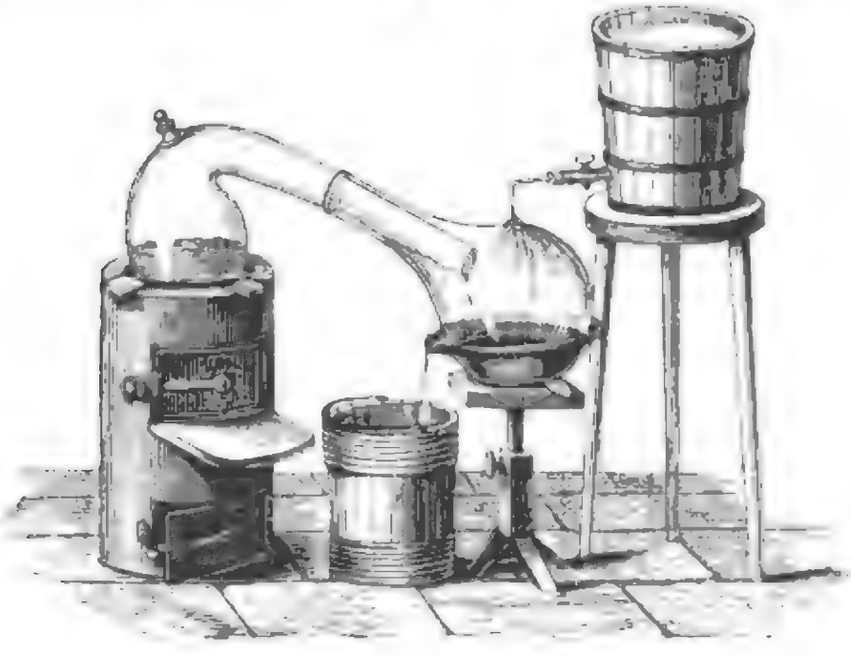
Darstellung des Salpetersäurehydrats.

Zur Darstellung des Salpetersäurehydrats bringt man gleiche Gewichtstheile gepulverten und getrockneten Salpeter und concentrirter Schwefelsäure derart in eine gläserne Retorte, die zweckmässig mit einem durch einen Glasstöpsel verschliessbaren Tubulus versehen ist, dass man zuerst den Salpeter in die Retorte bringt, und hierauf durch eine in den Tubulus gesetzte Trichterröhre die Schwefelsäure eingiesst. Die Retorte wird nun, wie es Fig 45 versinnlicht, in eine Sandkapelle oder auf die Ringe eines sogenannten Windofens gelegt, und nach angelegter geräumiger Vorlage, in welche der Hals der Retorte am besten bis in die Mitte reicht, unter guter Abkühlung in einer Weise, wie es die Fig. 45 ohne weitere Erklärung genügend veranschaulicht, bei anfangs gelindem, dann verstärktem Feuer destillirt, so lange noch wenig gefärbte Säure übergeht. Steigert man gegen das Ende der Operation die Temperatur

Digitized by Google

bis zum Schmelzen des Rückstandes, so zersprengt die geschmolzene Salzmasse die Retorte beim Erkalten fast immer. Um in diesem Falle die Retorte zu retten, muss

Fig. 45.



man in selbe vor dem vollständigen Erkalten in kleinen Parthien heisses Wasser giessen, und so das Salz theilweise lösen

Experimente mit Salpetersäure.

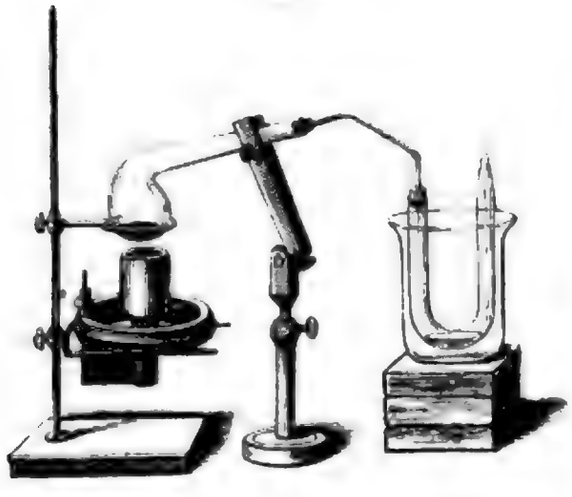
Mit Salpetersäurehydrat lassen sich zur Erläuterung ihrer Eigenschaften folgende Versuche anstellen.

1. Constatirung der sauren Eigenschaften; 2. Einwirkung auf Wolle und thierische Gewebe (ein Stück Tuch etc.); 3. Einwirkung des Lichtes; 4. Einwirkung auf Kohle, Phosphor, Schwefel, auf Kupfer, auf eine Legirung von Gold und Silber; 5) auf organische Stoffe: Entzündung des Terpentinöls durch Salpetersäure. Zur Anstellung dieses Versuchs ist es am zweckmässigsten, ein Gemisch von höchst concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäurehydrat und rectificirtes reines Terpentinöl anzuwenden, und um sich vor Verletzung zu schützen, das Gefäss, in welchem sich das Säuregemisch befindet, an einem langen Stiele zu befestigen. Noch sicherer erfolgt die Entzündung des Santalöls, *Ol. Santali*, welches aber hoch im Preise steht; 6) Entfärbung der Indigolösung, und 7) eigenthümliche Färbung der Eisenvitriollösung durch Salpetersäure.

Darstellung der Untersalpetersäure.

Um Untersalpetersäure darzustellen, füllt man eine schwer schmelzbare Glasretorte zu $^1/_3$ mit wohl ausgetrocknetem und gepulvertem salpetersauren Bleioxyd, und verbindet dieselbe, wie in Fig. 46 ersichtlich ist, mit einer U-fömig gekrümmten, zu einer feinen offenen Spitze ausgezogenen Röhre, die in ein Cylinderglas zu stehen kommt, in welchem sich eine Kältemischung befindet (Kochsalz oder Chlorcalcium und Schnee, oder Glaubersalz und verdünnte Schwefelsäure). Man erhitzt hierauf das Salz in der Retorte bis zur beginnenden Rothgluth, wobei es in Bleioxyd, Sauerstoff und Untersalpetersäure zerfällt, welche letztere sich in der U-förmigen Röhre zu einer anfangs grünlichen Flüssigkeit verdichtet. Wechselt man die

Fig. 46.



Digitized by Google

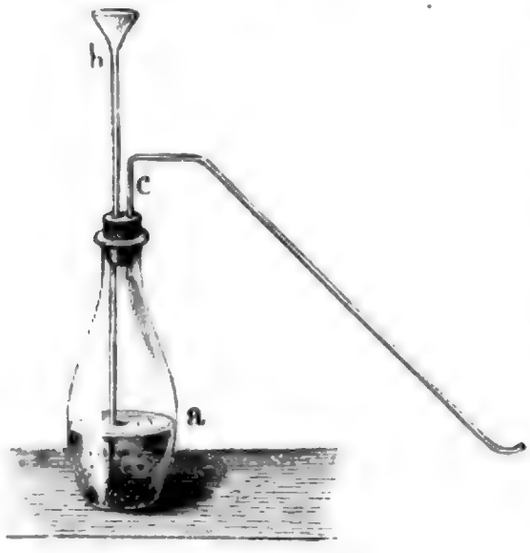
Vorlage, so sind die folgenden Parthien farblos, und hierauf bildet sich eine reichliche Menge krystallisirter Säure. Dieses Verhalten erklärt sich daraus, dass die ersten Parthien gewöhnlich noch etwas Wasser aus dem Salze enthalten.

Statt der Retorte kann man auch eine sogenannte Verbrennungsröhre (für Elementaranalysen) anwenden, und dieselbe im Verbrennungsofen mit glühenden Kohlen erhitzen; in diesem Falle aber darf man die Röhre höchstens zur Hälfte mit dem Salze füllen, es muss oberhalb desselben durch Aufklopfen der Röhre ein Canal hergestellt werden, und es ist dahin zu sehen, dass das Salz bald zum Schmelzen kommt, und der vordere Theil der Röhre gehörig heiss bleibt, weil das sich aufblähende Salz sich sonst pfropfartig vorschiebt und die Röhre verstopft.

Darstellung des Stickoxyds.

Das Stickoxyd erhält man am einfachsten durch Uebergiessen von Kupferdrehspähnen mit einer Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in dem beistehend (Fig. 47) abgebildeten Apparate und Auffangen des sich entwickelnden Gases über Wasser. Wenn die Salzlösung sehr concentrirt wird, so lässt die Gasentwickelung nach; durch Nachgiessen von Wasser, oder indem man die Salzlösung ab- und neue Salpetersäure nachgiesst, wird sie wieder in lebhaften Gang gebracht.

Fig. 47.



Die Eigenschaften des Stickoxydgases können durch folgende Experimente erläutert werden:

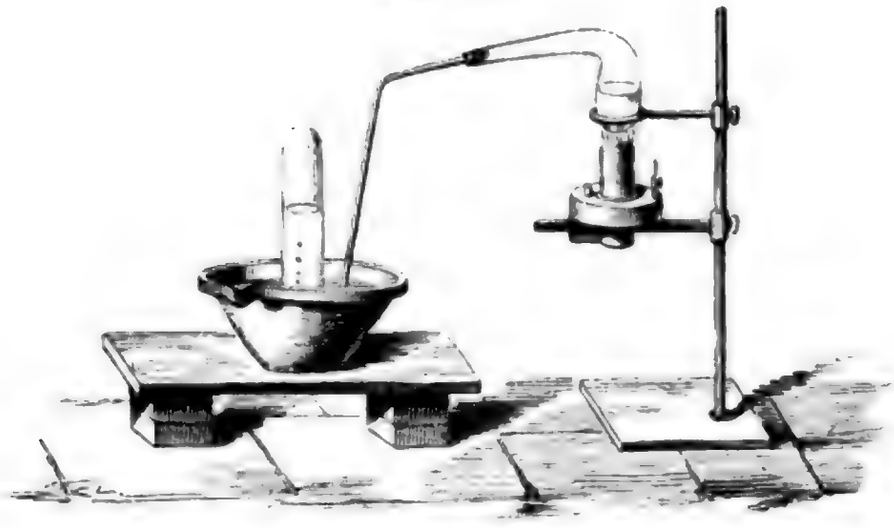
Experimente mit Stickoxydgas.

1. Bildung rother Dämpfe bei der Berührung von Stickoxydgas mit atmosphärischer Luft, oder Sauerstoffgas. Man füllt einen Cylinder mit Stickoxydgas, verschliesst die Mündung unter Wasser mit einer Glasplatte und stellt ihn, indem man ihn aus dem Wasser zieht, aufrecht. Wenn man über den Cylinder, bevor man die Glasplatte wegzieht, einen zweiten gleich weiten mit atmosphärischer Luft gefüllten mit der Mündung nach abwärts stellt, und dann die Glasplatte wegzieht, so lässt sich, indem sich die rothen Dämpfe sehr bald durch beide Cylinder gleichmässig vertheilen, durch dieses Experiment zugleich die Diffusion der Gase veranschaulichen. Um Sauerstoff zu Stickoxydgas treten zu lassen, füllt man einen mit einer Tubulatur versehenen Ballon mit Stickoxydgas, und fügt ihn an einen Sauerstoff enthaltenden Gasbehälter luftdicht an. Lässt man hierauf unter einigem Drucke Sauerstoffgas in den Ballon einströmen, so färbt sich der Inhalt des Ballons dunkel rothgelb. 2. Verbrennung einer stark glühenden Kohle und des Phosphors. 3. Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs mit glänzendem, weisslich-blauem Lichte. Man bringt in einen mit Stickoxydgas gefüllten hohen Cylinder einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, verschliesst den Cylinder sogleich wieder mit einer Glasplatte, schüttelt zur Beförderung der Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs tüchtig durcheinander, zieht dann die Glasplatte weg, und nähert einen brennenden Spahn. Auch mittelst einer mit Stickoxydgas gefüllten Flasche gelingt das Experiment ganz gut. 4. Das Stickoxydgas besitzt keine sauren Eigenschaften. Man fängt Stickoxyd in einer Glocke über Quecksilber auf, und lässt dann Lakmustinctur zu dem Gase treten. Seine Farbe wird nicht verändert. Leitet man aber hierauf einige Blasen Sauerstoffgas ein, so wird es sogleich geröthet. 5. Verhalten des Stickoxyds gegen Eisenvitriollösung. Man giesst in eine mit Stickoxydgas gefüllte Flasche etwas Eisenvitriollösung und schüttelt tüchtig um. Die Eisenvitriollösung färbt sich schwarz, und auch die Eisenvitriollösung in dem Glase wird dunkel gefärbt sein.

Digitized by Google

Die Darstellung des Stickoxydulgases wird in dem Apparate Fig. 48 vorgenommen. Darstellung des Stickoxydulgases.

Fig. 48.



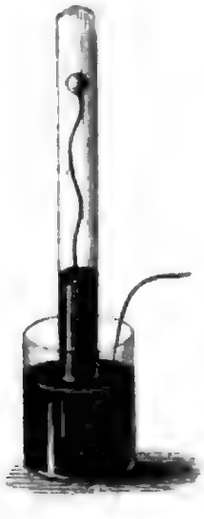
Zur Bereitung des salpetersauren Ammoniaks trägt man zerstossenes kohlensaures Ammoniak in mit etwas Wasser verdünnte chemisch reine und namentlich chlorfreie Salpetersäure ein, so lange noch Aufbrausen erfolgt, und setzt zuletzt noch einen kleinen Ueberschuss hinzu. Man verdampft die Auflösung, bis ein Tropfen auf einer kalten Glasplatte erstarrt, und zerschlägt die nach dem Erkalten sich bildenden festen Kuchen in Stücke. Es muss stets geschmolzenes Salz angewendet werden. Die Hitze muss stets mässig gehalten, und dadurch die Bildung weisser Dämpfe vermieden werden. Das Gas wird über warmem Wasser aufgefangen, da es von kaltem in erheblicher Menge aufgelöst wird.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Stickoxyduls können folgende Experimente angestellt werden.

Experimente mit Stickoxydulgas.

1. Verbrennung eines Spahns, eines Kerzchens, einer Kohle etc. genau so wie beim Sauerstoffgase. 2. Brennender Schwefel verlischt darin, wenn er nicht stark erhitzt ist. 3. Vermischen von Stickoxydulgas mit Wasserstoffgas und Anzünden des explosiven Gasgemenges wie beim Knallgas. 3. Unterscheidung des Stickoxyduls vom Sauerstoff: Stickoxydulgas und Stickoxydgas gemischt, gibt keine rothgelben Dämpfe. 4. Um das Gas zum Behufe der Erprobung seiner Wirkung einzuathmen, sammelt man es in einem Cautchoukbeutel von der Grösse einer Rindsblase, der mit einem zollweiten hölzernen Mundstück versehen ist, und athmet es mit zugehaltener Nase durch ein paar Minuten oder so lange ein, als das Gas reicht, und bis die Wirkung eintritt.

Fig. 49.



Absorption des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft.

Um die Absorption des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur zu zeigen, misst man ein gewisses in einer genau calibrirten Glasröhre enthaltenes und durch Quecksilber abgesperrtes Volumen atmosphärischer Luft mit Berücksichtigung des Barometer- und Thermometerstandes genau ab, und bringt hierauf, wie Fig. 49 zeigt, eine an einem hinlänglich langen Platindrahte befestigte Phosphorkugel in das Gas ein. Um eine solche Phosphorkugel zu erhalten, schmilzt man Phosphor unter Wasser, und giesst ihn stets unter Wasser von etwa 40° C. in eine Pistolenkugelform von kleinem Kaliber. Man sticht in die Form, so lange der Phosphor noch flüssig ist, den an seinem Ende ringförmig

zusammengedrehten Platindraht, und taucht nun die Form in kaltes Wasser, wobei der Phosphor erstarrt. Die Phosphorkugel lässt man so lange im Gase, als noch Volumenabnahme stattfindet, und sich um die Phosphorkugel herum weisse Nebel beobachten lassen. Nach 24 Stunden erfolgt in der Regel keine Volumenabnahme mehr. Man zieht hierauf den Phosphor vorsichtig heraus, und misst das rückständige Gasvolum. Was verschwunden ist war Sauerstoff. Reducirt man die Gasvolumina auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand, so wird die für das verschwundene Sauerstoffgas sich ergebende Zahl dem Verhältniss von 21 Volumprocenten sich nähern.

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff.

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff.

Der Stickstoff verbindet sich mit Wasserstoff in vier Verhältnissen. Keine einzige dieser Verbindungen kann auf directem Wege dargestellt werden. Diese Verbindungen sind:

		N : H
NH	= Imid	14 : 1
NH_2	= Amid	14 : 2
NH_3	= Ammoniak	14 : 3
NH_4	= Ammonium	14 : 4

Die zwei ersten dieser Verbindungen werden wir in der organischen Chemie, die letzte bei den Alkalien kennen lernen, zu denen sie wegen der Aehnlichkeit ihres Verhaltens in nächster Beziehung steht.

Ammoniak.

Formel NH_3. Aeq. 17. Proc. Zusammensetzung: Wasserstoff 17,61, Stickstoff 82,39. Specif. Gewicht 0,597 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von stechend durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruch, welches durch starke Abkühlung oder einen Druck von $6^1/_2$ Atmosphären zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit verdichtet werden kann, die bei -80^0C. krystallinisch erstarrt. Das Ammoniakgas schmeckt ätzend, bräunt Curcuma-, bläut geröthetes Lakmuspapier und bildet mit sauren Gasen dicke weisse Dämpfe.

In Wasser ist das Ammoniakgas ausserordentlich löslich, 1 Maass Wasser absorbirt nicht weniger wie 500 Maass Ammoniakgas, und diese Absorption erfolgt mit solcher Schnelligkeit, dass in einem mit diesem Gase gefüllten Cylinder das Wasser wie in einen leeren Raum stürzt.

Die wässrige Auflösung des Ammoniakgases riecht wie das Gas, schmeckt ätzend laugenhaft, reagirt stark alkalisch und verhält sich überhaupt den caustischen Alkalien, von denen weiter unten die Rede sein wird, vollkommen ähnlich. Sie führt den Namen Ammoniakliquor, caustisches Ammoniak oder Salmiakgeist, und findet in der Technik und analytischen Chemie eine ausgedehnte Anwendung.

Ammoniakliquor. Salmiakgeist.

Digitized by Google

Durch Kochen verliert diese Auflösung, die im gesättigten Zustande ein specif. Gew. 0,875 zeigt, alles Ammoniak wieder, und es bleibt gewöhnliches Wasser zurück.

Ammoniak, durch eine glühende Röhre geleitet oder der Einwirkung eines elektrischen Stromes ausgesetzt, zerfällt in seine Bestandtheile, in ein Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff; über erhitzten Platinschwamm geleitet verwandelt es sich in Salpetersäure und Wasser, durch activen Sauerstoff wird es in salpetersaures Ammoniak verwandelt. Chlorgas zerlegt es in Stickstoff und Chlorammonium. Dieselbe Zersetzung erfolgt, wenn man Chlorgas durch eine Auflösung des Ammoniakgases in Wasser leitet. Vgl. S. 121. Mit reinem Sauerstoff gemengt lässt es sich durch den elektrischen Funken entzünden und verbrennt zu Wasser und Stickgas.

Vorkommen. Das Ammoniak ist ein Bestandtheil der atmosphärischen Luft, wenngleich es darin in nur sehr geringer Menge enthalten ist; es ist ferner ein Product der Fäulniss und der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper, und hieraus erklärt sich eben sein Vorkommen in der atmosphärischen Luft. Da sich das Ammoniak bei der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Stoffe bildet, so ist es auch stets in der Damm- oder Ackererde enthalten. Endlich finden sich geringe Spuren desselben in der Exspirationsluft. Vorkommen.

Bildung und Darstellung. Das Ammoniak kann nicht durch directe Einwirkung von Stickstoff auf Wasserstoff dargestellt werden. Wohl aber bildet sich diese Verbindung, wenn die beiden Elemente in statu nascenti zusammentreffen, ferner wenn man ein Gemenge von Stickoxydgas und Wasserstoffgas über erhitzten Platinschwamm leitet. Seine einfachste Darstellung beruht auf der Zerlegung seiner Verbinduugen durch caustische Alkalien oder Kalk. Gewöhnlich erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von chlorwasserstoffsaurem Ammoniak und gebranntem Kalk. Soll es als Gas erhalten werden, so muss es über Quecksilber aufgefangen werden. Will man es in wässriger Auflösung, so leitet man das Gas bis zur Sättigung in Wasser. Bildung und Darstellung.

Volumenverhältnisse. Wenn Ammoniakgas durch den elektrischen Strom zersetzt wird, so zerfällt es in 3 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Stickgas, wobei es seinen Umfang verdoppelt, d. h. das Volumen der 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff ist noch einmal so gross, wie das Volumen des ursprünglichen Ammoniaks war. 1 Volumen Ammoniak enthält demnach: Volumenverhältnisse.

$^1/_2$	Volumen Stickstoff . . .	0,4856
$1^1/_2$	„ Wasserstoff. . .	0,1038
Ein Volumen Ammoniak wiegt daher		0,5894

Das specifische Gewicht des Ammoniakgases wurde durch den

Digitized by Google

Versuch = 0597 gefunden, eine Zahl, welche mit der berechneten sehr nahe übereinstimmt. Die Formel des Ammoniaks ist:

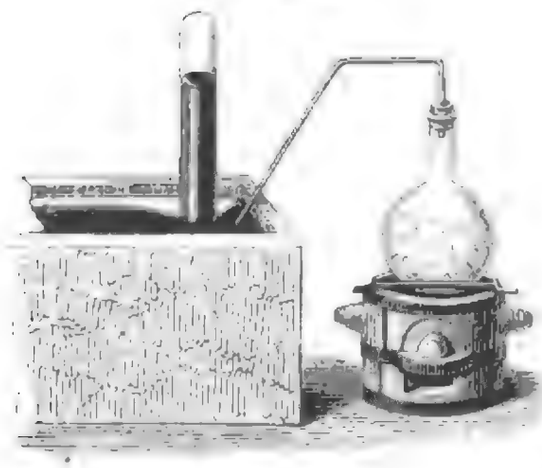
$$N H_3.$$

Ein Aequivalent Wasserstoff aber ist = 2 Volumina. Folglich sind drei Aequivalente Wasserstoff = 6 Vol., und es sind in einem Aequivalent Ammoniak 6 Vol. Wasserstoff mit 2 Vol. Stickstoff vereinigt. Da $1^1/_2$ Vol. Wasserstoff sich mit $^1/_2$ Vol. Stickstoff zu 1 Vol. Ammoniak condensiren, so müssen sich 6 Vol. H mit 2 Vol. N, d. h. das Vierfache davon, zu 4 Vol. = 1 Aeq. Ammoniak verdichten, und es ist der Raum, welchen 1 Aeq. Stickstoff in Gasgestalt einnimmt, genau so gross, wie der eines Aequivalentes Wasserstoff, und doppelt so gross, wie der eines Aequivalentes Sauerstoff. Man kann diès auch so ausdrücken: 14 Gewichtstheile Stickstoff und 1 Gewichtstheil Wasserstoff nehmen einen gleich grossen Raum ein, der aber doppelt so gross ist, wie der von 8 Gewichtstheilen Sauerstoff.

Chemische Technik und Experimente.

Zur Darstellung des Ammoniaks als Gas erhitzt man ein Gemenge von 1 Thl. Salmiak mit 2 Thln. Kalkhydrat in einem mit Gasleitungsröhre versehenen Kolben, und fängt das entweichende Gas, nachdem die atmosphärische Luft ausgetrieben ist, über Quecksilber auf (Fig. 50).

Fig. 50.



Soll das Ammoniakgas getrocknet werden, so muss man es durch eine mit Stücken von geschmolzenem Kalihydrat gefüllte Röhre leiten, da Chlorcalcium zu diesem Zwecke unbrauchbar ist, indem es sich mit Ammoniak selbst verbindet. Zur Verdichtung des Ammoniakgases dient der in Fig. 51 abgebildete Apparat.

Fig. 51.

In den Schenkel *a b* des natürlich dann noch bei *c* offenen Glasrohres *a b c* bringt man Chlorsilber-Ammoniak, eine Verbindung, die man leicht durch Sättigung von Chlorsilber mit trockenem Ammoniakgas erhält, und schmilzt hierauf das Rohr bei *c* vor der Lampe zu. Erwärmt man hierauf das Rohr bei *a b* im Wasserbade, während der Schenkel *c* in eine Kältemischung taucht, so verdichtet sich das frei werdende Ammoniakgas, und sammelt sich in *c* als farblose, bewegliche Flüssigkeit an. Nimmt man die Glasröhre aus der Kältemischung, so verschwindet das flüssige Ammoniak rasch, indem es wieder vom Chlorsilber absorbirt wird. Man kann daher den Versuch immer wieder von Neuem anstellen.

Den Ammoniakliquor oder Salmiakgeist erhält man durch Sättigen von Wasser mit Ammoniakgas. Es dient dazu der Apparat Fig. 52.

Digitized by Google

Der in den mit Kohlensäure gefüllten Kolben *a* aus Schmelz aus Kalk bestehende Tiegel *b* wird durch den Kork *c* mit dem Gasentwickler — vgl. Fig. 41.

Fig. 41.

schlauch, Woulffschen Flasche gewaschen, und gelangt von hier in das Absorptionsgefäss, welches zweckmässig in einen Mörser gestellt wird. Die Ammoniakgase lassen Sie auf das Gemisch der Ammoniumsalze fliessen, bis die saure Reaction verschwunden ist. Dann filtrirt man die Lösung des Ammoniumcarbonats ab und dampft sie ein, bis sich Krystalle ausscheiden. Nach dem Erkalten werden diese abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 10 g.

Man kann das ammoniakalische Destillat in die Vorlage von *Liebig* leiten, um es zu verdichten. Dann ist es aber nöthig, dass man die Vorlage mit Eis kühlt, damit das Ammoniak nicht entweicht. Ferner ist es nöthig, dass man das Rohr, welches das Destillat in die Vorlage leitet, nicht zu tief in die Flüssigkeit eintauchen lässt, damit nicht Rückstände in die Vorlage gelangen. Auch

Schwefel.

Symbol S. Aeq. 16. Specif. Gew. 2,0454 krystallisirt; 1,975 amorph (Wasser = 1). Specif. Gewicht des Dampfes 6,654 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Der Schwefel ist ein bei gewöhnlicher Temperatur fester Körper von eigenthümlich blassgelber Farbe, geschmack-, geruchlos und unlöslich in Wasser. Er kann alle drei Aggregatzustände annehmen. Bei gewöhnlicher Temperatur fest und spröde, schmilzt er bei + 111° C. zu einem dünnflüssigen gelben Liquidum, bei 160° C. wird dieses Fluidum braun und zähflüssiger, bei 200° C. dunkelbraun und ganz zäh, bei 400° C. verwandelt sich der Schwefel, nachdem er kurz zuvor wieder dünnflüssiger war, unter der Erscheinung des Siedens in ein braungelbes Gas, welches einen 500 mal grösseren Raum als der feste Schwefel einnimmt. Der Schwefel ist also destillirbar. Wenn sich der Schwefeldampf mit kalter Luft vermischt, so verdichtet er sich in Gestalt eines feinen gelben

Schwefelblumen.

Pulvers: Schwefelblumen. Wird der geschmolzene Schwefel rasch abgekühlt, so erstarrt er zu einer compacten Masse von körnig krystallinischem Gefüge, die, in Formen gegossen, den sogenannten Stangen-

Stangenschwefel.

schwefel darstellt; findet dagegen das Erkalten nur allmählich statt, so krystallisirt er in wohlausgebildeten, langen, glänzenden, durchscheinenden, hochgelben, schiefen Prismen mit rhombischer Basis, welche dem fünften Krystallsysteme angehören. Diese Krystalle, anfangs biegsam und durchsichtig, werden sehr bald matt und spröde, wobei sie die Farbe des gewöhnlichen Schwefels annehmen. Auch der natürlich vorkommende Schwefel stellt zuweilen sehr regelmässige, wohlausgebildete Krystalle dar; diese Krystalle zeigen aber eine wesentlich andere einem anderen Krystallsysteme angehörende Form. Die herrschende Form derselben ist ein gerades Rhombenoctaëder des vierten Krystallsystems. Dieselbe Form zeigen die Krystalle, welche durch Verdunstung der Auflösung des Schwefels in gewissen Auflösungsmitteln erhalten werden. Der

Der Schwefel ist dimorph.

Schwefel ist sonach dimorph (S. 68).

Wenn man geschmolzenen Schwefel in dünnem Strahle in kaltes Wasser giesst, so erhält man eine schwammige, braune, plastische, knetbare Masse, welche ihre Weichheit einige Zeit lang behält, den amorphen,

Amorpher, plastischer Schwefel.

plastischen Schwefel, dessen specif. Gewicht 1,957 ist, während das des krystallisirten 2,0454 beträgt. Derselbe nimmt nach einigen Tagen die Härte und Sprödigkeit des gewöhnlichen Schwefels an. Wird der weiche Schwefel bis auf 100° C. erwärmt, so erstarrt er in wenig Augenblicken. Der Schwefel erscheint daher in drei allotropischen Zuständen:

Allotropische Zustände des Schwefels.

1. octaëdrischer Schwefel, α Schwefel genannt,
2. prismatischer Schwefel, β Schwefel „
3. amorpher Schwefel, γ Schwefel „

Digitized by Google

Wenn der Schwefel aus gewissen seiner chemischen Verbindungen durch Säuren gefällt wird, so scheidet er sich in Gestalt eines graulichweissen, sehr feinen, leichten Pulvers aus, welches unter dem Namen Schwefelmilch, *Lac sulphuris praecipitatum*, in der Pharmacie bekannt ist. Zuweilen aber wird er durch Zersetzung seiner Verbindungen, namentlich der Schwefelmetalle durch Säuren, in Gestalt einer grauen schwammigen, zähen Masse erhalten. Schwefelmilch.

Der Schwefel ist Nichtleiter der Elektricität und schlechter Wärmeleiter. Eine Stange desselben, in der warmen Hand gehalten,, lässt ein eigenthümlich knisterndes Geräusch hören, gerieben wird er sehr stark elektrisch.

Wasser löst, wie bereits weiter oben erwähnt wurde, den Schwefel nicht auf, Alkohol, Aether, ätherische Oele lösen ihn schwierig, ebenso fette Oele, dagegen wird er von Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel, welche beiden Stoffe seine besten Lösungsmittel sind, reichlich aufgenommen. Die besten Lösungsmittel für Schwefel sind Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel.

Aus der Auflösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt er beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in Rhombenoctaëdern des vierten Krystallsystems.

Der Schwefel ist ein brennbarer Körper, d. h. er vermag sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwicklung zu vereinigen. Wenn der Schwefel an der Luft erhitzt wird, so entzündet er sich und verbrennt mit blassblauer Flamme zu schwefliger Säure, der der bekannte Geruch des brennenden Schwefels zukommt. Auch bei dem Verbrennen des Schwefels in Sauerstoffgas wird nur schweflige Säure gebildet. Der Schwefel hat nächst dem Sauerstoff wohl die grösste Affinität zu anderen Elementen und vereinigt sich mit den meisten Metalloiden und Metallen oft in mehreren Verhältnissen. Mit den meisten Metallen verbindet sich der Schwefel sehr leicht, mit einigen sogar unter Licht- und Wärmeentwicklung, Kupfer und Silber verbrennen in Schwefeldampf, wie Eisen im Sauerstoffgas. Beim Verbrennen des Schwefels wird schweflige Säure gebildet. mit einigen Metallen verbindet er sich unter Feuererscheinung.

Vermöge seiner Eigenschaft, brennend der atmosphärischen Luft den Sauerstoff rascher und vollständiger als ein anderer Körper zu entziehen und dabei eine Gasart, die schweflige Säure, zu bilden, welche die Verbrennung der Körper nicht unterhält (siehe unten), kann brennender Schwefel als feuerlöschendes Mittel benutzt werden, namentlich bei Schornsteinbränden.

Vorkommen. Der Schwefel findet sich in der Natur sehr verbreitet, und zwar theils frei als solcher, theils an andere Elemente chemisch gebunden. Der freie, gediegene Schwefel findet sich im Mineralreiche vorzugsweise im Flötzgebirge, im Kalkstein, Gyps und Mergel, zuweilen ganz rein und in sehr regelmässigen Krystallen, zuweilen innig gemengt mit erdigen Massen. Die Hauptfundorte des krystallisirten sind bei Urbino reggio in Italien, Girgenti in Sicilien, Radoboy in Croatien, — des erdigen: Italien, Mähren und Polen. In vulkanischen Gegenden fin- Vorkommen. Im Mineralreiche.

Digitized by Google

det er sich als ein Product der vulkanischen Thätigkeit an den Kratern erloschener Vulkane, den sogenannten Solfataren, so namentlich in Sicilien, aus welchem Lande nahezu $^9/_{10}$ des technisch angewandten Schwefels kommen. Die häufigsten im Mineralreiche vorkommenden Verbindungen des Schwefels sind gewisse Schwefelmetalle, die in der Mineralogie unter den Namen Kiese, Blenden und Glanze bekannten Mineralien, sowie gewisse schwefelsaure Salze, worunter in erster Linie der ganze Gebirge bildende Gyps zu nennen ist. — Im Pflanzenreiche und Thierreiche findet sich kein gediegener Schwefel, wohl aber an andere Elemente gebunden. Im Pflanzenreiche ist der Schwefel Bestandtheil der in den Pflanzen sehr verbreiteten eiweissartigen Körper, sowie gewisser flüchtiger, durchdringend riechender und blasenziehender Oele, wie des Senföls, Knoblauch-, Cochlearia- und Stinkasantöls; ferner ist er in den Pflanzensäften in der Form gewisser schwefelsaurer Salze enthalten. Im Thierreiche findet er sich ebenfalls als Bestandtheil der eiweissartigen Körper, der sogenannten Blutbildner, des Eiweiss- und Faserstoffs, der leimgebenden Gewebe, der Muskeln, der Haare, ferner als integrirender Bestandtheil gewisser wichtiger Gallenstoffe und anderer schwefelhaltiger Körper, wie z. B. des Cystins, endlich ebenfalls in der Form schwefelsaurer Salze.

Im Pflanzenreiche.

Im Thierreiche.

Gewinnung. Gewinnnung. Der Schwefel wird im Grossen durch Reinigung des natürlich vorkommenden Schwefels gewonnen. Dies geschieht durch eine doppelte Destillation, von welcher die eine an Ort und Stelle sehr unvollkommen ausgeführt wird und den rohen Schwefel des Handels liefert, der noch 10 — 15 Proc. erdiger Verunreinigungen enthält. Dieser rohe Schwefel wird hierauf gewöhnlich einer zweiten Destillation unterworfen, bei welcher er je nach Umständen entweder als Stangenschwefel, oder in der Form eines gelben Pulvers, der Schwefelblumen, erhalten wird. Auch aus Schwefelkies, einer als Mineral vorkommenden Verbindung des Eisens mit Schwefel, wird durch Destillation Schwefel gewonnen.

Verunreinigungen des im Handel vorkommenden Schwefels. Der im Handel vorkommende Schwefel ist zuweilen mit fremdartigen Stoffen verunreinigt. Die gewöhnlichen derartigen Verunreinigungen sind Selen und Schwefelarsen. Die käuflichen Schwefelblumen reagiren von etwas anhängender Schwefelsäure gewöhnlich etwas sauer. Durch Waschen können sie davon befreit werden, indem man sie nämlich wiederholt mit Wasser abspült. (*Flores sulfuris loti* der Pharmacie.)

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff. Man kennt bis jetzt sieben Oxydationsstufen des Schwefels, welche alle den Charakter von Säuren besitzen. Diese Oxyde haben folgende Zusammensetzung:

Digitized by Google

		Schwefel		Sauerstoff
$S_2 O_2$	= Dithionige Säure, Unterschweflige Säure	32	:	16
$S_5 O_5$	= Pentathionsäure	80	:	40
$S_4 O_5$	= Tetrathionsäure	64	:	40
$S_3 O_5$	= Trithionsäure	48	:	40
$S O_2$	= Monothionige Säure, Schweflige Säure .	16	:	16
$S_2 O_5$	= Dithionsäure, Unterschwefelsäure . . .	32	:	40
$S O_3$	= Schwefelsäure, Monothionsäure . . .	16	:	24

In diesen Verbindungen tritt das Gesetz der multiplen Proportionen wieder deutlich zu Tage. Ihre Bezeichnungen sind abgeleitet von *θεῖον*, Schwefel, unter Vorsetzung der die Anzahl der Schwefeläquivalente bezeichnenden griechischen Zahlwörter und Anfügung der Endsylben ige, wo dies den Principien der älteren Nomenclatur entspricht. Wir werden nur die wichtigeren dieser Verbindungen eingehend besprechen. Es sind die unterschweflige, schweflige, Unterschwefel- und Schwefelsäure.

Schweflige Säure. Monothionige Säure.

Formel SO_2. Aeq. 32. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 50,0, Sauerstoff 50,0. Specif. Gewicht 2,247 (Atmosph. Luft = 1), der liquiden 1,49 (Wasser = 1).

Eigenschaften.

Die schweflige Säure stellt unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein farbloses Gas dar von dem bekannten erstickenden Geruche des brennenden Schwefels. Es besitzt einen sehr unangenehmen, lange haftenden Geschmack und wirkt sehr nachtheilig auf die Respirationsorgane ein. Es bewirkt sehr heftigen Husten und kann selbst Erstickungszufälle veranlassen. Thiere sterben in diesem Gase. Ebenso wenig wie die Respiration unterhält es die Verbrennung der Körper. Brennende Körper verlöschen in diesem Gase augenblicklich (daher die Anwendung brennenden Schwefels als Feuerlöschmittel).

Das schwefligsaure Gas ist coercibel. Schon bei — 10° C. und ohne Anwendung stärkeren Druckes, ebenso aber auch ohne Anwendung von Kälte bei einem Drucke von 3 Atmosphären wird es zu einer dünnen, farblosen, bei — 10° C. siedenden Flüssigkeit verdichtet, welche bei ihrer Verdunstung eine Kälte von — 50 bis — 60° C. erzeugt und bei — 75° C. krystallinisch erstarrt. Das specifische Gewicht der liquiden schwefligen Säure ist = 1,49.

Liquide schweflige Säure.

Von Wasser wird das schwefligsaure Gas in grosser Menge absorbirt, und zwar vermag Wasser von 10° C. sein 50 faches Volumen an diesem Gase aufzunehmen. Die Auflösung desselben in Wasser, die wässrige schweflige Säure, besitzt Geruch und Geschmack der gasförmigen, nimmt aber an der Luft sehr rasch Sauerstoff auf und verwandelt sich in Schwefelsäure. Sowohl in gasförmigem Zustande, als auch in wässriger Lösung besitzt die schweflige Säure die Eigenschaft, auf viele gefärbte

Wässerige schweflige Säure.

Digitized by Google

Pflanzen- und Thierstoffe bleichend zu wirken, die Farbe der entfärbten Stoffe wird aber durch Behandlung mit stärkeren Säuren wieder hergestellt. Wegen dieser bleichenden Eigenschaften der schwefligen Säure werden die Dämpfe brennenden Schwefels als Bleichmittel bei Strohgeflechten und bei Seiden- und Wollenzeugen angewandt.

Hydrat der schwefligen Säure.

Setzt man eine concentrirte Lösung von schwefliger Säure in Wasser längere Zeit einer Temperatur von 0° aus, oder leitet man schwefligsaures Gas in Wasser, welches durch Einstellen in Eis oder Schnee erkältet ist, so bildet sich eine blättrig-krystallinische Masse, eine chemische Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser, ein Hydrat, welches nach der Formel SO_2, 15 HO zusammengesetzt ist. Bei + 4° C. schmelzen diese Krystalle unter Entweichen von schwefligsaurem Gas. Dieses Hydrat scheint sich auch beim Erkalten von feuchtem schwefligsaurem Gas und beim Verdampfen der liquiden schwefligen Säure zu bilden.

Die schweflige Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel.

Die schweflige Säure wird durch Glühhitze nicht zersetzt. Zum Sauerstoff besitzt sie unter gewissen Bedingungen grosse Affinität, indem sie sich damit zu Schwefelsäure höher oxydirt, doch bleiben trockenes schwefligsaures Gas und trockenes Sauerstoffgas gemengt, ohne alle Einwirkung auf einander. Leitet man aber ein Gemenge beider Gase durch eine glühende, mit Platinschwamm gefüllte Röhre, so vereinigen sie sich zu Schwefelsäureanhydrid. Ebenso nimmt die schweflige Säure in wässriger Lösung sehr rasch Sauerstoff auf, und verwandelt sich dadurch in eine verdünnte Auflösung von Schwefelsäure. Auch durch andere Oxydationsmittel wird die schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt, so durch Salpetersäurehydrat, Jodsäure, gewisse Metalloxyde. Bleisuperoxyd mit dem trockenen Gase zusammengebracht, erglüht von selbst und wird zu weissem schwefelsauren Bleioxyd ($PbO_2 + SO_2 = PbO, SO_3$). Die schweflige Säure ist überhaupt eines der kräftigsten Desoxydations- oder Reductionsmittel.

Mit Chlor vereinigt sich die schweflige Säure zu einer nach der Formel SO_2, Cl zusammengesetzten Verbindung, auf die wir später zurückkommen werden.

Schwefligsaure Salze.

Die schweflige Säure bildet mit den Basen die schwefligsauren Salze, in welchen der Sauerstoffgehalt der Basis halb so gross ist, wie der der Säure. Durch stärkere Säuren, wie Schwefelsäure etc., werden sie unter Aufbrausen und Entwickelung von schwefligsaurem Gas zersetzt. Sie gehört demnach zu den schwächeren Säuren.

Vorkommen.

Vorkommen. Die schweflige Säure wird aus manchen Vulkanen als Gas in beträchtlicher Menge ausgestossen. Wenn man berücksichtigt, dass sich der natürlich vorkommende Schwefel vorzugsweise in der Nähe von Vulkanen findet, und dass die schweflige Säure das Verbrennungsproduct des Schwefels ist, so kann man über die Entstehung der vulkanischen schwefligen Säure nicht im Zweifel sein.

Digitized by Google

Darstellung. Die Methoden zur Darstellung der schwefligen Säure lassen sich auf zwei Principien zurückführen: 1. man oxydirt den Schwefel zu schwefliger Säure, a. durch Verbrennen des Schwefels in der Luft oder im Sauerstoffgase, b. durch Erhitzen von Mangansuperoxyd oder Braunstein mit Schwefel ($2\,MnO_2 + S = 2\,MnO + SO_2$), von Kupferoxyd mit Schwefel ($2\,CuO + 2\,S = Cu_2S + SO_2$); oder 2. man reducirt die Schwefelsäure zu schwefliger Säure a. durch Metalle, wie Kupfer, Quecksilber ($Cu + 2\,SO_3, HO = CuO, SO_3 + SO_2 + 2\,HO$), oder b. durch Kohle. Darstellung.

Die Gemenge von Braunstein oder Kupferoxyd und Schwefel, oder von Schwefelsäure und Metallen müssen erhitzt werden. Will man die schweflige Säure als Gas auffangen, so muss dies über Quecksilber geschehen, da sie von Wasser begierig absorbirt wird; zur Darstellung der liquiden schwefligen Säure muss das Gas von Schwefelsäure, die bei der Darstellung desselben aus Schwefelsäure und Metallen in Spuren mit übergerissen wird, und von Wasser befreit, und hierauf durch ein in einer Kältemischung stehendes Gefäss geleitet werden, wo es sich verdichtet. Zur Darstellung der wässrigen schwefligen Säure leitet man das Gas in frisch ausgekochtes destillirtes Wasser, welches die Gefässe nahezu erfüllt bis zur Sättigung rasch ein, und bewahrt die gesättigte Lösung in völlig gefüllten Flaschen auf.

Wenn Schwefel in Sauerstoff verbrannt wird, so ändert sich das Volumen des Gases nicht. Es muss sonach das schwefligsaure Gas ein ihm gleiches Volumen Sauerstoff enthalten. Volumverhältnisse.

Ein Volumen schwefligsauren Gases wiegt	2,247
Zieht man davon ab ein Volumen Sauerstoff	1,106
so bleibt als Rest . .	1,141.

Ein Volumen Schwefeldampf ist 6,654. Theilen wir diese Zahl durch 6, so haben wir:

$$\frac{6{,}654}{6} = 1{,}109,$$

eine Zahl, welche mit 1,141 so ziemlich stimmt; es würde demnach die gasförmige schweflige Säure enthalten:

$^1/_6$ Vol. Schwefeldampf . .	1,109
1 „ Sauerstoff	1,106
1 Vol. schweflige Säure . .	2,215,

oder was dasselbe ist: 2 Volumina schwefliger Säure enthalten $^1/_3$ Vol. Schwefeldampf und 2 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. verdichtet. Der Grund, warum die berechnete Dichtigkeit des schwefligsauren Gases von der gefundenen etwas mehr abweicht, wie in anderen Fällen, ist in dem Umstande zu suchen, dass das schwefligsaure Gas von dem Mariotte'schen Gesetze etwas abweicht, und sonach sein Volumen nicht genau proportional ist dem Drucke, unter dem es sich befindet. Es zieht sich nämlich

Digitized by Google

bei einem gewissen Luftdrucke etwas stärker zusammen, als diesem Verhältnisse entspricht. Eine ähnliche Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze zeigen alle coercible Gase, und um so mehr, je näher ihrem Verdichtungspunkte sie sich befinden. Auch der Ausdehnungscoëfficient des schwefligsauren Gases ist von dem der atmosphärischen Luft und anderer permanenter Gase etwas abweichend.

Schwefelsäureanhydrid.

Formel SO_3. Aeq. 40. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 40, Sauerstoff 60.
Specif. Gewicht 1,9546 (Wasser = 1).

Eigenschaften. Das Schwefelsäureanhydrid stellt eine weisse, schnee- oder amianthähnliche, aus feinen glänzenden Nadeln bestehende Masse dar, welche an der Luft dicke weisse Dämpfe ausstösst, indem sie eine sehr bedeutende Dampftension besitzt, d. h. schon bei gewöhnlicher Temperatur grosse Neigung zeigt, Gasgestalt anzunehmen. Bei + 25° C. wird sie bereits flüssig, und zwischen 30 bis 35° C. siedet sie. Die wasserfreie Schwefelsäure zieht, wie alle Anhydride, mit grösster Begierde Wasser auch aus der Luft an, vereinigt sich mit selbem chemisch und verwandelt sich dadurch in Schwefelsäurehydrat. Wirft man etwas davon in Wasser, so entsteht ein Geräusch, wie wenn man ein glühendes Eisen eingetaucht hätte. Bei der Vereinigung des Schwefelsäureanhydrids mit Wasser wird eine beträchtliche Menge Wärme entwickelt. Lässt man einen Tropfen Wasser in eine Flasche mit wasserfreier Schwefelsäure fallen, so findet Lichtentwickelung und Explosion statt. Das Schwefelsäureanhydrid besitzt ein specifisches Gewicht von 1,954; es röthet in vollkommen trockenem Zustande Lackmuspapier nicht, und verbindet sich mit Schwefel und Jod. Es ist höchst ätzend und giftig.

Darstellung. Darstellung. Man erhält die wasserfreie Schwefelsäure durch vorsichtige Destillation des sogenannten Nordhäuser-Vitriolöls in einer Retorte mit abgekühlter Vorlage; ferner indem man schwefligsaures und Sauerstoffgas gleichzeitig über erhitzten Platinschwamm leitet; oder endlich durch Erhitzen von gewissen sauren schwefelsauren Salzen, wie z. B. des sauren schwefelsauren Natrons.

Schwefelsäure. Schwefelsäurehydrat. (Monothionsäure.)

Formel SO_3, HO, oder SO_4, H. Aeq. 49. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 32,6; Sauerstoff 65,3; Wasserstoff 2,1 oder Schwefelsäure 81,63; Wasser 18,37.
Specif. Gewicht 1,848 (Wasser = 1).

Eigenschaften. Das Schwefelsäurehydrat ist eine farblose, wasserhelle, schwere ölige Flüssigkeit ohne Geruch, und an der Luft keinen Rauch ausstossend.

Digitized by Google

Sie ist nahezu noch einmal so schwer als Wasser, indem ihr specifisches Gewicht 1,848 beträgt, und übt auf organische, ebensowohl pflanzliche wie thierische Stoffe eine rasch zerstörende Einwirkung aus. Sie gehört aus diesem Grunde zu den nur mit grosser Vorsicht zu handhabenden Stoffen. Das Schwefelsäurehydrat ist destillirbar, d. h. es kann durch Erwärmung in Dampf verwandelt werden, allein sein Siedepunkt liegt sehr hoch, nämlich bei + 326° C., also bei einer Temperatur, welche mehr wie dreimal so hoch ist, als die des kochenden Wassers. Auch in den festen Aggregatzustand kann die Schwefelsäure übergeführt werden; wird sie nämlich bis auf — 35° C. abgekühlt, so gefriert sie und stellt dann oft regelmässige sechsseitige Prismen dar[1]).

Die Schwefelsäure wirkt zerstörend auf organische Stoffe

Eine der hervorragendsten Eigenschaften des Schwefelsäurehydrats ist seine grosse Begierde, Wasser anzuziehen. In der That ist diese Neigung so gross, dass es auch der Luft ihren Wasserdampf fortwährend entzieht, indem es dabei natürlich immer wässriger wird und in dem Maasse, als es letzteres wird, vermindert sich natürlich seine wasserentziehende Kraft. In einem abgeschlossenen Raum kann durch Schwefelsäure Luft vollständig getrocknet werden, und ebenso verlieren Gase, wenn sie mit Wasserdampf gemengt durch Schwefelsäure geleitet werden, letzteren dadurch vollständig, d. h. werden getrocknet. Auch die Zerstörung organischer Stoffe durch Schwefelsäure beruht zunächst auf ihrer grossen Begierde, Wasser anzuziehen. Die meisten organischen Stoffe zählen zu ihren Bestandtheilen Wasserstoff und Sauerstoff. Kommt nun Schwefelsäure mit solchen Substanzen in Berührung, so entzieht sie ihnen Wasserstoff und Sauerstoff, welche beiden Stoffe, sich zu Wasser vereinigend, von der Schwefelsäure aufgenommen werden, während der Kohlenstoff zum Theil als solcher, zum Theil in Form einer kohlenstoffreicheren Verbindung mit dem rückständigen Wasser- und Sauerstoff als schwarzbraune Substanz abgeschieden wird. Daher rührt es, dass Kork, Holz und andere Substanzen geschwärzt, verkohlt werden, wenn man sie in Schwefelsäure taucht, und auf demselben Grunde beruht die braune Färbung, welche die Säure annimmt, wenn sie in mit Korkpfropfen verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird, oder mit Staub u. dgl. in schlecht oder nicht verschlossenen Gefässen in Berührung kommt. Mit Wasser vermischt sich das Schwefelsäurehydrat in allen Verhältnissen, dabei aber findet beträchtliche Erhitzung statt, welche beim Vermischen der stärksten Säure bis zum Aufkochen und Umherspritzen sich steigern kann. Wenn man Wasser in die Schwefelsäure giesst, so erfolgt dies fast unfehlbar; es ist deshalb praktische Regel, wenn Gemische von Schwefelsäure und Wasser zu bereiten sind, die Säure in dünnem Strahle unter beständigem

Bedeutende wasserentziehende Kraft derselben.

Daher ihre Anwendung zum Trocknen,

daher auch zum Theil ihre zerstörende Einwirkung auf organische Stoffe.

Sie vermischt sich mit Wasser unter bedeutender Erhitzung und Contraction des Volumens des Gemisches.

[1]) Ueber die Temperatur, bei welcher das Schwefelsäurehydrat schmilzt, lauten die Angaben sehr widersprechend; während nach den Einen dasselbe erst bei — 35° C. fest würde, würde nach Marignac eine Säure von einem etwas geringeren Wassergehalte als dem des Hydrats schon bei — 4° C. fest, und eine solche, welche auf 1 Aeq. SO_3 $1\frac{1}{12}$ Aeq. Wasser enthält, schon bei — 0,5.

Digitized by Google

Umrühren in das Wasser zu giessen, wo die Erhitzung nicht so plötzlich stattfindet. Noch eine andere bemerkenswerthe Erscheinung findet beim Vermischen der Schwefelsäure mit Wasser statt. Das Volumen solcher Gemische ist nämlich nicht gleich der Summe der Volumina der Mischbestandtheile, sondern etwas kleiner, es findet dabei, wie man sagt, Contraction statt. Dieselbe beträgt, wenn man genau gleiche Raumtheile Schwefelsäurehydrat und Wasser mengt und das Gemisch auf seine ursprüngliche Temperatur sich abkühlen lässt, $^{29}/_{1000}$, oder, was dasselbe ist, 50 Raumtheile Schwefelsäure und 50 Raumtheile Wasser gemengt geben nicht 100 Raumtheile, sondern nur 97,1. Gemische von Schwefelsäurehydrat und Wasser heissen im Allgemeinen verdünnte Schwefelsäure, allein einige Erscheinungen haben die Chemiker veranlasst, anzunehmen, dass das Schwefelsäurehydrat sich nicht allein mit Wasser mischen, sondern sich auch mit bestimmten Mengen Wassers noch weiter chemisch vereinigen könne. So findet man z. B., dass wenn man 100 Thle. Säure mit 18,4 Thln. Wasser vermischt, einer Menge, welche das Schwefelsäurehydrat genau schon enthält, eine Säure entsteht, die ein specifisches Gewicht von 1,78 zeigt und bei + 4° C. krystallisirt. Diese Säure betrachtet man daher als ein zweites Hydrat der Schwefelsäure, welches der Formel SO_3, 2 HO entsprechen würde. Ausserdem nimmt man noch folgende Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser an: SO_3, 3 HO und 2 SO_3, HO, letztere ist ebenfalls bei 0° krystallisirbar. Man hat alle diese zum Theil noch hypothetischen Verbindungen Hydrate genannt. Es scheint in ihnen aber das Wasser eher die Rolle zu spielen, welche das Krystallwasser in den Salzen einnimmt und ist jedenfalls sehr lose gebunden; denn wenn man diese Säuren mit höherem Wassergehalt erwärmt, so verlieren sie all ihr Wasser bis auf 1 Aeq. vollständig, und wenn die Säure das specifische Gewicht des Hydrats im engeren Sinne, nämlich 1,84, erreicht hat, so destillirt sie bei constantem Siedepunkte über. Die wichtigsten Gründe, welche für die Existenz von wirklichen chemischen Verbindungen des Schwefelsäurehydrats mit Wasser sprechen, sind folgende:

Verdünnte Schwefelsäure.

Verschiedene Hydrate der Schwefelsäure.

Gründe für die Existenz mehrerer Verbindungen desSchwefelsäurehydrats mit Wasser.

1. Die Erhitzung, welche beim Vermischen von Schwefelsäurehydrat mit Wasser stattfindet. Hierher gehört auch die Erfahrung, dass, wenn man 1 Thl. Schnee mit 4 Thln. Schwefelsäure von 0° mischt, die Temperatur der Mischung sich bis auf 100° C. erhöht, während wenn man diese Mischung, nachdem sie erkaltet ist, mit noch dreimal so viel Schnee mengt, eine Kälte von — 20 bis 25° C. erzeugt wird. Indem sich die Säure mit dem Wasser zuerst chemisch vereinigt, wird, wie bei allen chemischen Vereinigungen, Wärme frei. Wird aber noch mehr Schnee zugesetzt, so wird dieser von der Säure einfach aufgelöst und hierbei, wie bei allen einfachen Auflösungen, Wärme latent.

2. Die Thatsache, dass die Säuren von gewissem Wassergehalte zum Theil krystallisirbar sind, wie die Verbindung 2 SO_3, HO und SO_3, 2 HO.

Digitized by Google

3. Endlich der Umstand, dass bei einem gewissen Verhältnisse von Wasser und Säure die stärkste Contraction des Gemisches stattfindet, und nun in der Flüssigkeit auf 1 Aeq. Schwefelsäure genau 3 Aeq. Wasser enthalten sind.

Durch Vermischung des Schwefelsäurehydrats mit Wasser sinkt der Siedepunkt der Säure und vermindert sich ihr specifisches Gewicht. Nach vorhandenen Tabellen kann man aus dem specifischen Gewichte einer verdünnten Schwefelsäure ihren Gehalt an Schwefelsäurehydrat ohne Schwierigkeit finden.

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren und röthet selbst nach dem Verdünnen mit ihrem 1000fachen Volumen Wasser Lackmus noch ganz deutlich; theils wegen ihrer Stärke, d. h. ihrer starken Affinität zu den Basen, theils wegen ihres hohen Siedepunktes treibt sie die meisten anderen Säuren aus ihren Verbindungen aus, so namentlich, wie wir bereits gesehen haben, auch die Salpetersäure. Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren.

In den neutralen schwefelsauren Salzen beträgt der Sauerstoff der Säure das Dreifache des Sauerstoffgehaltes der Basis.

Die Schwefelsäure wird wegen ihrer ausserordentlich ausgedehnten Anwendungen in grossen Quantitäten in den Handel gebracht und zwar als sogenanntes Vitriolöl, englische Schwefelsäure und Nordhäuser Schwefelsäure oder Vitriolöl. Die englische Schwefelsäure des Handels ist ein mehr oder weniger verunreinigtes Schwefelsäurehydrat mit gewöhnlich etwas mehr Wasser, als einem Aequivalent entspricht. Durch hineingefallenen Staub u. dgl. ist sie gewöhnlich gelb gefärbt. Das Nordhäuser Vitriolöl dagegen, eine braune, bis nahezu schwarze, schwere ölige Flüssigkeit von 1,9 specif. Gew., stösst an der Luft dicke weisse Dämpfe aus und ist ein Gemenge von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäurehydrat, und wahrscheinlich auch der Verbindung $2\,SO_3, HO$; wenigstens scheidet sich diese Verbindung aus dem Nordhäuser Vitriolöl in grossen Krystallen aus, wenn dasselbe unter 0° abgekühlt wird. Die weissen Dämpfe, welche diese Säure, die deshalb auch rauchende Schwefelsäure genannt wurde, ausstösst, sind wasserfreie Schwefelsäure, und durch gelindes Erwärmen kann ihr diese vollständig entzogen werden. Hierauf beruht eine Methode der Darstellung des Schwefelsäureanhydrids. Englische Schwefelsäure und Nordhäuser Vitriolöl.

Durch einige Metalloide und Metalle kann der Schwefelsäure ein Theil oder aller Sauerstoff entzogen werden. So wird sie beim Erwärmen mit einigen Metallen, wie Kupfer, Quecksilber und Silber, zum Theil in schweflige Säure verwandelt, während der unzersetzte Antheil der Schwefelsäure mit den gebildeten Oxyden Salze bildet; auch durch Erwärmen mit Kohle wird sie zu schwefliger Säure reducirt, Phosphor entzieht ihr beim Erhitzen den Sauerstoff vollständig, während sich der Schwefel abscheidet. Zersetzungen der Schwefelsäure.

Vorkommen. Im freien unverbundenen Zustande findet sich die Schwefelsäure in einigen Flüssen Amerikas, so namentlich im Rio vinagre, in einigen Gewässern ferner Tennessees und Javas, — im Vorkommen.

Digitized by Google

Thierreiche merkwürdiger Weise als Bestandtheil des Secrets der Speicheldrüsen von *Dolium Galea*, einer namentlich in Sicilien vorkommenden Schneckenart. Es bedarf aber wohl kaum der Erwähnung, dass in allen Fällen die in der Natur vorkommende freie Schwefelsäure eine nur sehr verdünnte, d. h. in vielem Wasser aufgelöste ist. An Basen gebunden, in der Form schwefelsaurer Salze, ist die Schwefelsäure in allen drei Naturreichen verbreitet und zwar im Mineralreiche vorzugsweise als Gyps, Schwerspath und Cölestin, von welchen ersterer ganze Gebirge bildet, im Pflanzen- und Thierreiche allgemein in den Ernährungsflüssigkeiten, den Pflanzensäften, dem Blute und seinen Derivaten, meistens in der Form schwefelsaurer Alkalien.

Darstellung.

Darstellung. Die Darstellung des Schwefelsäurehydrats wird für gewöhnlich nicht in den chemischen Laboratorien vorgenommen, sondern dieselbe geschieht fabrikmässig im Grossen (eine einzige Fabrik liefert oft 20,000 Ctr. jährlich) und die so in den Handel gebrachte Schwefelsäure führt den Namen englische Schwefelsäure, weil die erste derartige Fabrik in England angelegt wurde.

Darstellung der englischen Schwefelsäure.

Theorie des Verfahrens.

Die Schwefelsäuregewinnung im Grossen beruht darauf, dass durch Verbrennung von Schwefel allein keine Schwefelsäure erhalten wird, sondern nur schweflige Säure, dass aber die durch Verbrennen des Schwefels erhaltene schweflige Säure, wenn sie mit atmosphärischer Luft und Wasser in Berührung kommt, allmählich, bei Gegenwart aber von energischeren Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Untersalpetersäure, sehr rasch in wasserhaltige Schwefelsäure übergeführt wird.

Bei der fabrikmässigen Gewinnung der Schwefelsäure wird die durch Verbrennen von Schwefel oder von Schwefelkiesen erzeugte schweflige Säure gleichzeitig mit atmosphärischer Luft, Salpetersäuredampf und Wasserdampf in innen mit Blei ausgelöthete, aus Holz gezimmerte Kammern geleitet (sogenannte Bleikammern), in welchen die Oxydation der schwefligen Säure sofort stattfindet. Die gebildete, natürlich sehr verdünnte Schwefelsäure schlägt sich nieder und sammelt sich am Boden der Kammern an. Man wendet gewöhnlich eine Reihe zusammenhängender Bleikammern an, so dass die Gase längere Zeit mit einander in Berührung bleiben und vollständiger aufeinander einwirken können. Bleiplatten werden deshalb zur Ausfütterung der Kammern verwendet, weil das Blei ein Metall ist, welches von verdünnter Schwefelsäure so gut wie nicht angegriffen wird.

Wenn der Process einige Zeit im Gange war und sich eine genügende Menge von Schwefelsäure auf dem Boden der Kammern angesammelt hat, so wird dieselbe, die sehr wasserhaltig ist und überdiess durch Salpetersäure und Untersalpetersäure verunreinigt ist, in flachen Bleipfannen eingedampft, bis sie so concentrirt geworden ist, dass sie Blei angreifen würde, worauf die weitere Concentration in Glasretorten oder Platinkesseln geschieht.

Digitized by Google

Der bei der Schwefelsäuregewinnung stattfindende Vorgang lässt sich durch folgende Formelgleichungen ausdrücken:

I. Salpetersäurehydrat, schweflige Säure und Wasser geben Schwefelsäure, Untersalpetersäure und Wasser:

$$SO_2 + NO_5, HO + n\,HO = SO_3, HO + NO_4 + n\,HO.$$

II. Untersalpetersäure in Berührung mit warmem Wasser oder Wasserdampf zerlegt sich in Salpetersäurehydrat und Stickoxyd:

$$3\,(NO_4) + 2\,HO = 2\,(NO_5, HO) + NO_2.$$

III. Stickoxyd mit atmosphärischer Luft gemengt gibt Untersalpetersäure:

$$NO_2 + 2\,O = NO_4.$$

Man sieht hieraus, dass sich die durch Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure reducirte Salpetersäure immer wieder regenerirt, indem durch den stets vorhandenen Wasserdampf die Untersalpetersäure in Salpetersäure und Stickoxyd verwandelt wird, welch letzteres bei Gegenwart von überschüssiger atmosphärischer Luft wieder zu Untersalpetersäure wird und so geht der Process fort und fort, und es erklärt sich hieraus, warum eine verhältnissmässig geringe Menge Salpetersäure hinreicht, um grosse Quantitäten schwefliger Säure in Schwefelsäure zu verwandeln.

Die auf die besprochene Weise gewonnene Schwefelsäure ist noch etwas wasserhaltiger, als dem Hydrat entspricht, und überdies durch verschiedene Stoffe, wie schwefelsaures Bleioxyd, arsenige Säure und andere Beimengungen verunreinigt. Durch Destillation wird sie rein erhalten.

Darstellung des Nordhäuser Vitriolöls.

Die sogenannte rauchende Schwefelsäure oder das Nordhäuser Vitriolöl wird durch gelindes Glühen eines Salzes der Schwefelsäure, des schwefelsauren Eisenoxyduls (Eisenvitriols) erhalten, welches dabei seine Schwefelsäure in der Art verliert, dass die Hälfte davon überdestillirt und die andere Hälfte als schweflige Säure entweicht, während in der Retorte Eisenoxyd zurückbleibt. Die Destillation geschieht aus thönernen Retorten und in Vorlagen aus demselben Material. Wohl das meiste gegenwärtig in den Handel kommende Vitriolöl wird aber auf die Weise bereitet, dass man in die Vorlagen bereits vor der Destillation englische Schwefelsäure bringt und nun erst destillirt.

Digitized by Google

Unterschwefelsäure.

Formel S_2O_5. Aeq. 72. Syn.: Dithionsäure. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 44,44, Sauerstoff 55,56.

Die Unterschwefelsäure ist im Hydratzustande und in Verbindung mit Basen bekannt.

Eigenschaften.

Im Hydratzustande stellt die Unterschwefelsäure eine geruchlose saure Flüssigkeit dar, welche in der Hitze in schweflige Säure und Schwefelsäure zerfällt. In der That ist sie so zusammengesetzt, dass man sie als eine Verbindung von gleichen Aequivalenten schwefliger Säure und Schwefelsäure betrachten könnte: $S_2O_5 = SO_2 + SO_3$.

Die neutralen Salze sind so zusammengesetzt, dass der Sauerstoff der Säure das Fünffache von dem Sauerstoffgehalt der Basis beträgt. Beim Erhitzen zerfallen sie in schwefelsaure Salze und in freie schweflige Säure.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält die Unterschwefelsäure, indem man schwefligsaures Gas in mit kaltem Wasser angerührtes Mangansuperoxyd leitet, wobei unterschwefelsaures Manganoxydul entsteht:

$$MnO_2 + 2\,SO_2 = MnO, S_2O_5.$$

Das unterschwefelsaure Manganoxydul verwandelt man durch Baryt in unterschwefelsauren Baryt, wobei Manganoxydul sich abscheidet; den unterschwefelsauren Baryt zerlegt man durch Schwefelsäure in schwefelsauren Baryt und freie Unterschwefelsäure, die von dem unlöslichen schwefelsauren Baryt abfiltrirt und durch Verdampfen unter dem Recipienten der Luftpumpe concentrirt wird.

Unterschweflige Säure.

Formel S_2O_2. Aeq. 48. Syn.: Dithionige Säure. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 66,66; Sauerstoff 33,34.

Ist nur in Verbindung mit Basen bekannt.

Die unterschweflige Säure ist nur in Verbindung mit Basen bekannt, da sie, so wie man versucht, sie aus ihren Verbindungen frei zu machen, in Schwefel und schweflige Säure zerfällt: $S_2O_2 = SO_2 + S$.

In ihren Salzen enthält die Basis halb so viel Sauerstoff als die Säure. Werden sie mit stärkeren Säuren zusammengebracht, so entweicht schweflige Säure unter Aufbrausen und Schwefel wird abgeschieden.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der unterschwefligsauren Salze ist die Gewinnung des unterschwefligsauren Natrons, welches man erhält, wenn man eine Lösung von schwefligsaurem Natron mit Schwefelpulver kocht.

Durch Auflösen von Zink in wässriger schwefliger Säure wird unterschwefligsaures Zinkoxyd gebildet, neben diesem aber auch schwefligsaures Zinkoxyd:

$$2\,Zn + 3\,SO_2 = ZnO, S_2O_2 + ZnO, SO_2.$$

Digitized by Google

Alle löslichen unterschwefligsauren Salze besitzen die Eigenschaft, die Verbindungen des Silbers und namentlich auch Chlorsilber aufzulösen. Wegen dieser Eigenschaft findet das unterschwefligsaure Natron in der analytischen Chemie und in der Daguerreotypie Anwendung.

Trithionsäure. Tetrathionsäure. Pentathionsäure.

Diese Säuren lassen sich nur auf indirectem Wege darstellen.

Trithionsäure.

Trithionsäure: S_3O_5, bildet sich durch Kochen einer Auflösung von saurem schwefligsauren Kali mit Schwefelpulver, oder auch durch Einleiten von schwefligsaurem Gas in eine Lösung von unterschwefligsaurem Kali, wobei sich trithionsaures Kali bildet.

Tetrathionsäure.

Tetrathionsäure: S_4O_5, wird erzeugt, wenn man in einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron Jod bis zur Sättigung auflöst:

$$2\,(NaO,S_2O_2) + J = NaJ + NaO,S_4O_5.$$

Pentathionsäure.

Pentathionsäure: S_5O_5, bildet sich unter Abscheidung von Schwefel, wenn man in eine gesättigte Auflösung von schwefliger Säure in Wasser Schwefelwasserstoffgas leitet:

$$5\,SO_2 + 5\,HS = S_5O_5 + 5\,HO + 5\,S.$$

Geschichtliches.

Geschichtliches zu dem Schwefel und seinen Sauerstoffverbindungen. Der Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und auch die Schwefelsäure scheint schon den Arabern bekannt gewesen zu sein. Die Fabrikation der englischen Schwefelsäure datirt aber erst aus dem achtzehnten Jahrhundert. Die schweflige Säure wurde vorzüglich von Stahl, Scheele und Priestley genauer erforscht. Die Unterschwefelsäure wurde von Welter und Gay-Lussac entdeckt, die unterschweflige Säure von Gay-Lussac und Herschel als eine eigenthümliche erkannt, die Trithionsäure von Langlois, die Tetrathionsäure von Fordos und Gélis, die Pentathionsäure von Wackenroder entdeckt.

Chemische Technik und Experimente.

Die Eigenschaften des Schwefels lassen sich durch folgende Experimente zweckmässig veranschaulichen:

Experimente mit Schwefel

1. Destillation des Schwefels aus einer Glasretorte mit lose angelegter Vorlage (ohne Korkverbindung) über der Weigeist- oder Gaslampe. Kühlt man die Vorlage ab, so verdichtet sich der überdestillirende Schwefeldampf zu Schwefelblumen, kühlt man nicht ab, so schmilzt er, und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Im Retortenhalse zeigen sich dann gewöhnlich schöne Schwefelkrystallisationen. 2) Krystallisation des Schwefels. Man schmilzt eine nicht zu kleine Menge Schwefel in einem hessischen Tiegel, und lässt den flüssig gewordenen Schwefel sehr langsam erkalten. Wenn sich auf der Oberfläche eine feste Kruste gebildet hat, so durchstösst man diese mit einem Glasstabe, und lässt den noch flüssigen Schwefel so vollständig wie möglich abfliessen. Nach dem vollständigen Erkalten macht man die ganze obere Kruste los, und findet dann das Innere des Tiegels mit schönen, langen, glänzenden Prismen bekleidet. 3. Krystallisation des Schwefels aus Schwefelkohlenstoff. Man löst Schwefel in Schwefelkohlen-

Digitized by Google

stoff, und überlässt die Lösung auf einer Glasschale der freiwilligen Verdunstung. 4. Darstellung des plastischen Schwefels. Man erhitzt Schwefel in einem hessischen Schmelztiegel über 200° C. und giesst den geschmolzenen Schwefel in einem dünnen Strahle in eine Schale mit kaltem Wasser aus. 5. Darstellung der Schwefelmilch. Man zersetzt eine Auflösung von Schwefelleber mit verdünnter Schwefelsäure. 6. Verbrennung des Schwefels 7. Der Schwefel verbindet sich mit Metallen unter Feuererscheinung. Man verwandelt Schwefel durch Erhitzen in einer tubulirten Glasretorte in Dampf, während man in die Retorte, in den Glasstöpsel der Tubulatur eingeklemmt, sehr dünne schmale Streifen Kupferblech oder sehr dünnen Kupferdraht gebracht hat. Sowie die Retorte mit Schwefeldampf erfüllt ist, verbrennt das Metall unter lebhaftem Erglühen zu Schwefelmetall.

Darstellung des schwefligsauren Gases.

Zur Darstellung der schwefeligen Säure als Gas benutzt man den in Fig. 53 abgebildeten Apparat.

In den Kolben bringt man Kupferdrehspähne oder Quecksilber, und übergiesst mit concentrirter Schwefelsäure, so dass der Kolben zu etwa $\frac{1}{3}$ gefüllt ist. Die an

Fig. 53.

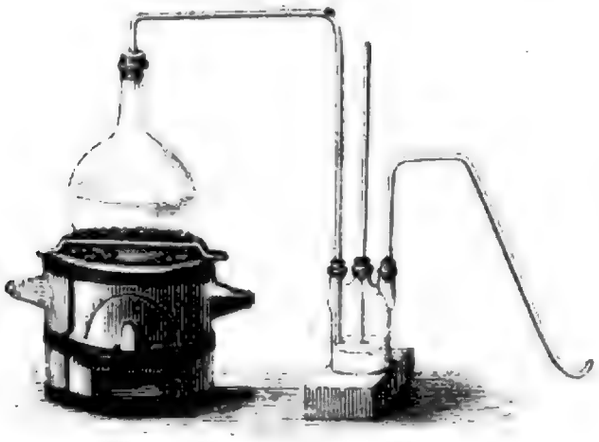


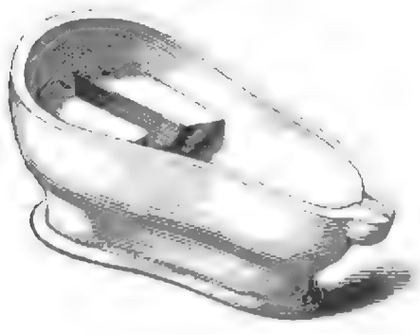
Fig. 54.

den Kolben sich anschliessende Wulf'sche dreihalsige Flasche enthält etwas Wasser, und dient dazu, das Gas zu waschen, d. h. vom Dampf der mit übergehenden Schwefelsäure zu befreien. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Das Erwärmen des Kolbens geschieht entweder durch einige glühende Kohlen, oder mittelst einer Weingeist- oder Gaslampe, jedenfalls vorsichtig, und es ist dahin zu sehen, dass die Kupferdrehspähne sowie die Schwefelsäure rein sind, weil sonst das Gemisch gern schäumt und übersteigt.

Quecksilberwannen.

Die zum Auffangen der Gase über Quecksilber dienenden pneumatischen Wannen sind entweder von Marmor, Gusseisen, Porzellan oder Holz. Die aus Gusseisen gefertigten besitzen gewöhnlich die in Fig. 54 abgebildete Form. Die Vertiefung dient zum Füllen der Gascylinder. Die gewöhnlichste Form der Porzellanwannen zeigt Fig. 55.

Fig. 55.



Im Allgemeinen gibt man ihnen zweckmässig eine solche Form, dass sie möglichst wenig Quecksilber zur Füllung erfordern, und doch hinreichend tief sind. Die Glascylinder, welche man zum Auffangen der Gase über Quecksilber anwendet, müssen stark im Glase sein, weil sie sonst sehr leicht durch die Schwere des Quecksilbers zersprengt werden.

Darstellung der liquiden schwefligen Säure.

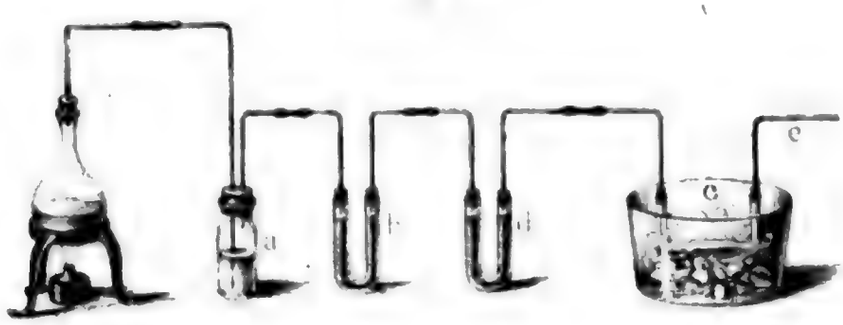
Zur Darstellung der liquiden schwefligen Säure dient der Apparat Fig. 56.

Das Gas wird auf die gewöhnliche Weise aus Schwefelsäure und Quecksilber entwickelt,

Digitized by Google

in der Flasche *a* gewaschen, und geht von hier durch zwei U-förmige Röhren *b* und *d*, von denen die erste schwefelsaures Kali, die zweite Chlorcalcium in groben Stücken enthält, durch welche Substanzen es von aller Schwefelsäure und aller Feuchtigkeit vollkommen befreit wird. Aus diesen Röhren gelangt das Gas in den Apparat *c* (in Fig. 57 für sich abgebildet), welcher mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz, oder besser noch von Eis und krystallisirtem Chlorcalcium

Fig. 56.



umgeben ist. Durch die Leitungsröhre *e* leitet man das überschüssige schwefligsaure Gas, um von demselben nicht belästigt zu sein, entweder in Wasser oder in einen schädliche Gase abführenden Zugcanal.

Fig. 57.

Ist die Kugel *A* des Apparates Fig. 57 hinreichend mit liquider schwefliger Säure gefüllt, so nimmt man denselben ab, und schmilzt, um die liquide schwefligе Säure aufzubewahren, die Röhrenenden *a* und *b* mittelst des Löthrohrs zu.

Aufbewahrung der liquiden schwefligen Säure.

Will man die liquide schwefligе Säure in einfachen zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit aufbewahren, so verfährt man am zweckmässigsten wie folgt: Ein starkes an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr zieht man dergestalt aus, wie es Fig. 58 versinnlicht. Der obere Theil *A* dieser Röhre dient als Trichter. Wird die Säure durch selben eingegossen, so verwandelt sich der erste in die Röhre *B* gelangende Tropfen in Dampf, und treibt die Luft aus; wird nun die Röhre in eine Kältemischung gebracht, so verdichten sich die Dämpfe der schwefligen Säure, und es füllt sich der leere Raum mit liquider schwefliger Säure an. Wenn die Röhre zu $^2/_3$ voll ist, schmilzt man sie mit dem Löthrohr bei *a* ab, während der Theil *B* fortwährend in der Kältemischung bleibt.

Fig. 58.

Darstellung wässriger schwefliger Säure.

Zur Darstellung wässriger schwefliger Säure entwickelt man der geringeren Kosten halber das schwefligsaure Gas durch Erhitzen von Schwefelsäure mit gepulverter Holzkohle, und leitet das in einer Waschflasche von Schwefelsäure befreite Gas in Flaschen, welche mit frisch ausgekochtem destillirten Wasser beinahe ganz angefüllt sind, in sehr raschem Strome ein, um den Zutritt der Luft, so viel wie möglich zu vermeiden. Sobald die Lösung gesättigt ist, werden die Flaschen luftdicht verkorkt, und umgekehrt mit durch Wasser von der Luft abgesperrten Pfropfen aufbewahrt.

Bei dem Erhitzen von Kohle mit Schwefelsäure entwickelt sich ein Gemenge von schwefligsaurem und Kohlensäuregas. Diese Beimengung ist aber für die Darstellung der wässrigen schwefligen Säure von keinem Nachtheil, da die anfangs vom Wasser absorbirte Kohlensäure in dem Maasse, als sich die Lösung mit schwefliger Säure sättigt, wieder ausgetrieben wird.

Die die Eigenschaften der schwefligen Säure erläuternden wichtigeren Experimente sind etwa noch folgende:

Digitized by Google

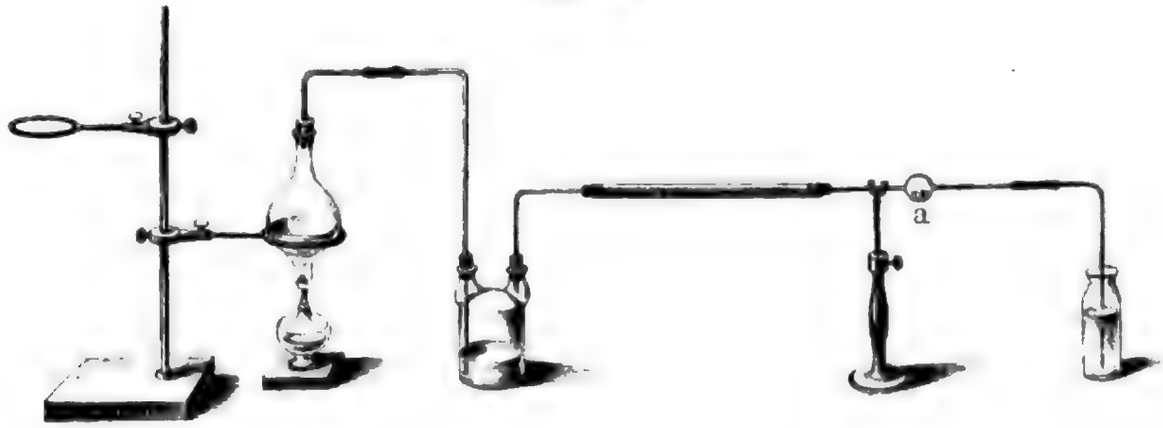
Experimente mit schwefliger Säure.

1. Brennende Körper verlöschen im Gase. 2. Das Gas wirkt bleichend. Dieser Versuch wird am passendsten in folgender Weise angestellt: Unter eine grosse auf einem Glasteller oder dergleichen stehende Glasglocke bringt man ein Schälchen mit Schwefel, und stellt daneben ein Rosenbouquet. Man zündet nun den Schwefel an, und stürzt die Glasglocke darüber. Die rothen Rosen werden alsbald vollkommen weiss. Den ganzen Apparat versinnlicht Fig. 59. 3. Die liquide Säure siedet bei Aufhebung des in zugeschmolzenen Röhren auf ihr lastenden Druckes. Man bricht die zugeschmolzene Spitze einer mit liquider schwefliger Säure gefüllten Röhre ab, wobei die Säure sogleich in lebhaftes Sieden geräth. 4. Die liquide schwefelige Säure erzeugt beim Verdunsten sehr bedeutende Verdunstungskälte. Man giesst etwas liquide schwefelige Säure auf die mit Baumwolle umwickelte Kugel eines Thermometers, wodurch das Quecksilber gefriert. Stellt man diesen Versuch mit einem Weingeistthermometer an, so fällt dieses bis auf — 50° bis — 60° C. In beiden Fällen wird die Wirkung beschleunigt, wenn man auf die Kugel bläst, oder die Verdunstung durch rotirende Bewegung des Thermometers beschleunigt. Auf Wasser gegossen macht die schwefelige Säure selbes augenblicklich gefrieren. 5. Die schwefelige Säure wirkt als Reductionsmittel. Man schüttet etwas vollkommen trockenes Bleihyperoxyd in einen hohen, geräumigen, mit trockenem reinen schwefligsauren Gase gefüllten Glascylinder. Das Bleihyperoxyd wird augenblicklich weiss, und hierauf glühend, indem sich schwefelsaures Bleioxyd bildet. Wenn dieser schöne Versuch gelingen soll, so darf man kein aus Mennige bereitetes Bleisuperoxyd anwenden, sondern man muss sich selbes auf folgende Weise darstellen:

Fig. 59.

Man fällt eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Natron, und leitet in die dünne breiförmige Masse so lange Chlorgas, bis alles kohlensaure Bleioxyd in dunkelbraunes Superoxyd verwandelt ist, welches abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wird. Auf 4 Thle. krystallisirten Bleizucker nimmt man 3½ Thle. krystallisirtes kohlensaures Natron. Auch mittelst des Apparates Fig. 60 lässt sich dieser

Fig. 60.



Versuch anstellen. Das auf gewöhnliche Weise aus Quecksilber und Schwefelsäure entwickelte, gewaschene und getrocknete Gas leitet man in die Kugelröhre *a*, in welcher sich das Superoxyd befindet, welches darin mit der Lampe zweckmässig erwärmt wird.

Digitized by Google

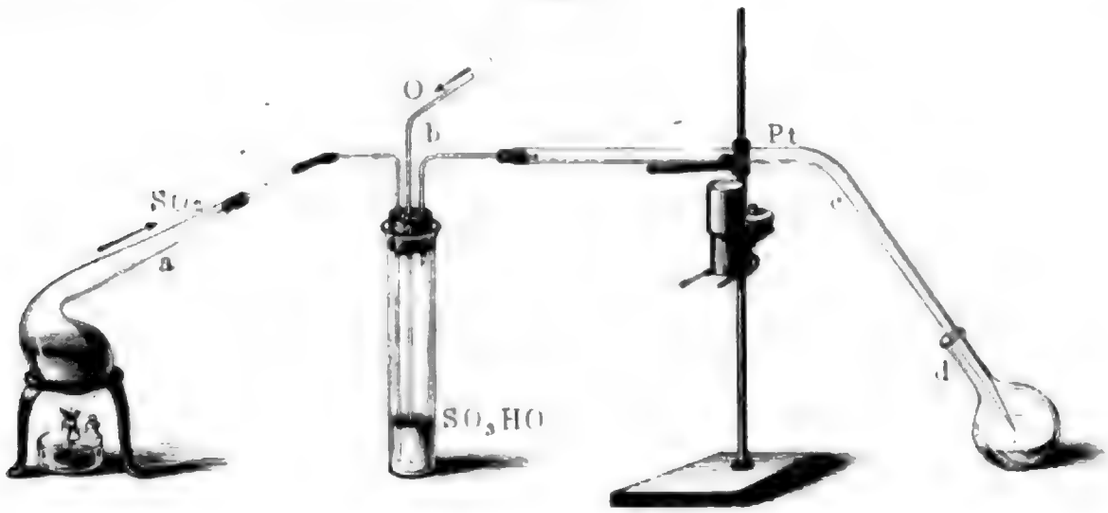
Die einfachste Methode, um Schwefelsäureanhydrid darzustellen, besteht darin, dass man gutes, stark rauchendes Nordhäuser Vitriolöl in einer Retorte vorsichtig, und ohne dass die Flüssigkeit ins Sieden kommt, erwärmt, und die Dämpfe des übergehenden Schwefelsäureanhydrids in einem an den Hals der Retorte mittelst eines durchbohrten Korks gut angepassten langhalsigen kleinen Kolben, oder in einer Flasche, die natürlich vollkommen trocken sein müssen, und von einer Kältemischung umgeben sind, auffängt.

Darstellung des Schwefelsäureanhydrids durch vorsichtige Destillation von Nordhäuser Vitriolöl,

Ein anderer sehr-lehrreicher Versuch versinnlicht die Bildung von Schwefelsäureanhydrid durch die Wirkung des Platinschwamms auf ein Gemenge von trockenem schwefligsäuren und Sauerstoffgas. Fig. 61.

durch Einwirkung von Platinschwamm auf ein Gemenge von schwefligsaurem u. Sauerstoffgas.

Fig. 61.



Man leitet durch die mit Platinschwamm zum Theil gefüllte starke Glasröhre c ein Gemenge von getrocknetem schwefligsaurem Gas aus a und von Sauerstoffgas aus dem Gasometer b, während die Stelle der Röhre, wo der Platinschwamm liegt, zum Glühen erhitzt wird. An die Glasröhre c ist die Vorlage d angefügt, welche von einer Kältemischung umgeben ist, und in welcher sich das gebildete Schwefelsäureanhydrid verdichtet Der Platinschwamm kann auch durch Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Chromoxyd ersetzt werden. Dieses Experiment liefert ein schönes Beispiel der katalytischen Wirkungen.

Auch durch Erhitzen von doppelt schwefelsaurem Natron ($NaO, 2\,SO_3$) lässt sich wasserfreie Schwefelsäure gewinnen. Man mischt 3 Thle. frisch geglühtes schwefelsaures Natron mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, und erhitzt das Gemenge allmählich bis zum Dunkelrothglühen. Wenn die geschmolzene Masse ruhig fliesst, giesst man sie auf Platten aus, zerschlägt die Schmelze nach dem Erkalten in kleine Stücke, und unterwirft sie aus irdenem oder mit Thon beschlagenen Glasretorten der Destillation. In den mit Eis umgebenen Vorlagen verdichtet sich das Schwefelsäureanhydrid.

durch Zersetzung von doppeltschwefelsaurem Natron.

Ein dem Nordhäuser Vitriolöl ähnliches Product kann man im Kleinen im Laboratorium auf die Art darstellen, dass man eine Quantität des im Handel unter dem Namen Colcothar vorkommenden Eisenoxyds in einer irdenen oder mit Thon beschlagenen Glasretorte mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, und hierauf bei sehr starker Hitze destillirt. Die zuerst übergehenden Parthien des Destillats werden beseitigt, die letzten aber aufgefangen. Diese so wie die vorhergehende Destillation müssen bei sehr starker Hitze bewerkstelligt werden. Man nimmt sie daher am zweckmässigsten in einem aus einem Roste und aus Ziegelsteinen *ex tempore* erbauten Ofen vor, wie ihn Fig. 62 (a. f. S.) veranschaulicht.

Darstellung des Nordhäuser Vitriolöls im Kleinen.

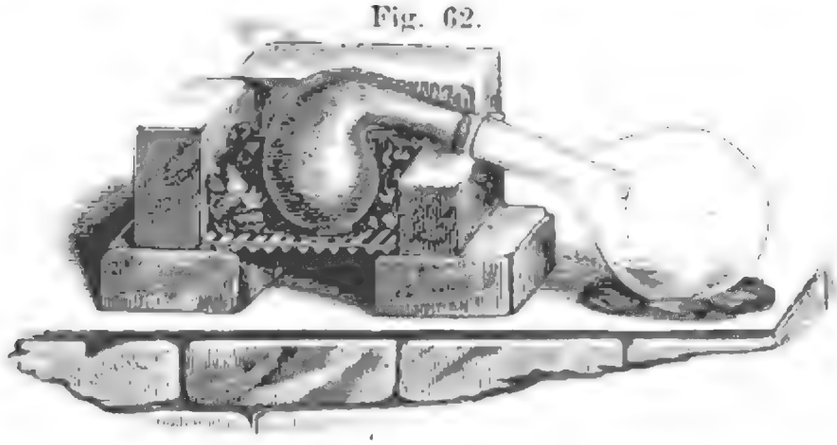
Auch die Bereitung der englischen Schwefelsäure lässt sich in ihren

Digitized by Google

Darstellung der englischen Schwefelsäure im Kleinen.

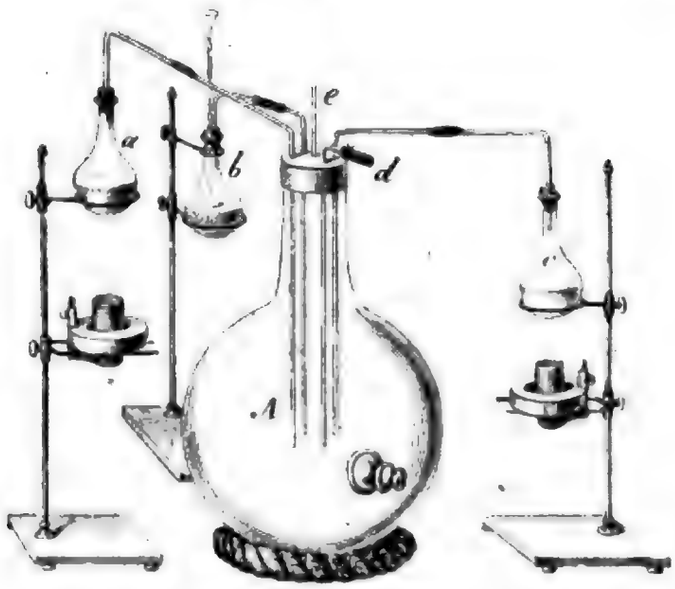
einzelnen Phasen im Kleinen und durch einen Collegienversuch veranschaulichen. und zwar dient dazu zweckmässig der in Fig. 63 abgebildete Apparat. *A* die

Fig. 62.



Bleikammer repräsentirend, ist ein grosser Glasballon, in diesen und zwar bis nahe an den Boden desselben sind mittelst eines durchbohrten Korkes Gasleitungsröhren eingesenkt, die die Materialien zur Schwefelsäureerzeugung in den Ballon führen. Aus dem Kolben *a* entwickelt man mittelst Kupferblech und Schwefelsäure schwefligsaures Gas, aus dem Kolben *b* aus Kupferdrehspähnen und Salpetersäure Stickoxydgas, aus dem Kolben *c*, in welchem sich Wasser befindet, welches zum Kochen erhitzt wird, Wasserdampf. Die vierte mit einem Cautchoukrohre versehene Röhre *d* dient dazu, um mittelst eines gewöhnlichen Handblasebalgs atmosphärische Luft in den Ballon zu treiben. Die kurze oben offene Glasröhre *e* endlich gestattet den überschüssigen Gasen einen Ausweg.

Fig. 63.



Soll mittelst dieses Apparates die Schwefelsäurebildung gezeigt werden, so entwickelt man durch Erhitzen des Kolbens *a* zuerst Schwefligsäuregas, und hierauf Stickoxydgas; sobald letzteres in den Ballon gelangt, bilden sich sogleich rothe Dämpfe von Untersalpetersäure. Leitet man hierauf aus *c* Wasserdampf zu, während sich schwefligsaures Gas fort und fort entwickelt, so wird der Inhalt des Ballons wieder farblos, indem die schweflige Säure zu sich niederschlagender Schwefelsäure oxydirt, dagegen die Untersalpetersäure zu Stickoxyd reducirt wird. Durch abwechselndes und zeitweiliges Zuleiten von Stickoxyd, schwefliger Säure, atmosphärischer Luft und Wasserdampf kann der Process beliebig lange im Gange erhalten werden. So wie Stickoxyd mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt, bildet sich Untersalpetersäure. Diese zerfällt durch Einwirkung von Wasserdampf in Salpetersäure und Stickoxyd. Erstere oxydirt die schweflige Säure zu Schwefelsäure, und wird zu Untersalpetersäure, die sich abermals in Salpetersäure und Stickoxyd zerlegt. Letz-

Digitized by Google

teres nimmt aus der vorhandenen atmosphärischen Luft Sauerstoff auf, wird ebenfalls zu Untersalpetersäure und so geht der Process fort und fort. Aus dieser Darstellung des Processes sieht man, dass es ganz gleichgültig ist, ob man, wie diess im Grossen geschieht, gleich Salpetersäure einleitet, oder wie in dem geschilderten Versuche Stickoxydgas, insofern sich letzteres, bei Gegenwart von atmosphärischer Luft doch gleich zu Untersalpetersäure oxydirt, die bei Gegenwart von Wasser in Salpetersäure und Stickoxydgas zerfällt.

Wenn der Ballon *A* im Anfange vollkommen trocken ist, und man leitet Schwefligsäuregas und Stickoxydgas ein, aber keinen Wasserdampf, oder zu wenig, so bedecken sich die Wände des Ballons mit eisähnlichen, glänzenden, schuppigen Krystallen. Diese Krystalle, welche sich auch bei der Schwefelsäurefabrikation im Grossen bei fehlerhaft geleitetem Gange der Operation, nämlich bei Mangel an Wasserdampf bilden, hier oft eine beträchtliche Grösse erreichen, und den Namen Bleikammerkrystalle bei den Fabrikanten führen, werden gegenwärtig für eine Verbindung von salpetriger Säure und Schwefelsäure, zusammengesetzt nach der Formel $NO_3, 2\,SO_3$ gehalten, welche sich aus schwefliger Säure und Untersalpetersäure nach folgender Formelgleichung bilden würde: Bleikammerkrystalle.

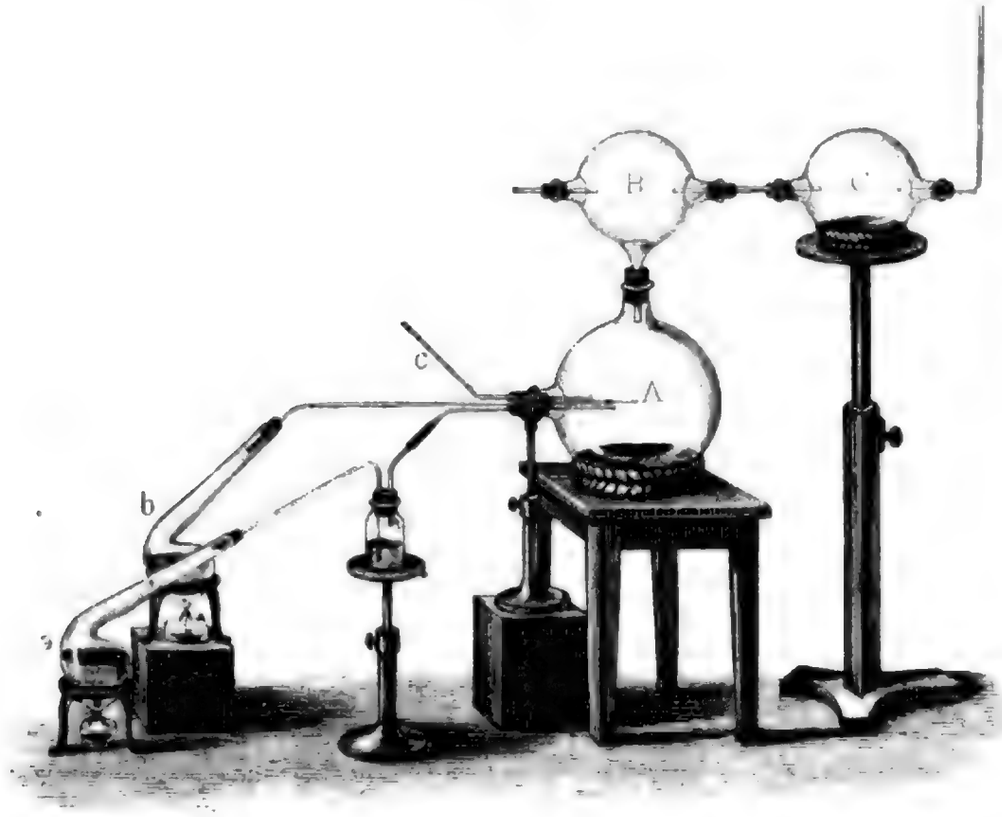
$$2\,SO_2 + 2\,NO_4 = NO_3, 2\,SO_3 + NO_3.$$

Durch Wasser zerfällt diese Verbindung in Schwefelsäurehydrat und salpetrige Säure nach der Formelgleichung: $NO_3, 2\,SO_3 + 2\,HO = 2\,(SO_3, HO) + NO_3$.

Zur Erläuterung des ganzen, theoretisches wie praktisches Interesse darbietenden Vorganges ist es zweckmässig, den obigen Versuch anfänglich absichtlich so einzurichten, dass es an Wasser fehlt, und daher zur Bildung der Krystalle kommt, sohin anfänglich keinen Wasserdampf zuzuleiten. Haben sich die Krystalle gebildet, und man leitet hierauf Wasserdampf zu, oder giesst man durch die Röhre *e* Wasser in den Ballon, so sieht man die Krystalle sich unter Aufbrausen zersetzen.

Eine ebenfalls sehr zweckmässige Modification des Apparates zur Darstellung englischer Schwefelsäure im Kleinen versinnlicht Fig. 64.

Fig. 64.



Der Ballon *A* enthält etwas rauchende Salpetersäure, aus *a* wird schweflige Säure, aus *b* Wasserdampf entwickelt, durch *c* mittelst eines Blasebalgs von Zeit zu Zeit Luft zugeführt. *B* und *C* repräsentiren die weiteren Bleikammern einer Schwefelsäurefabrik.

Experimente mit Schwefelsäurehydrat.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Schwefelsäurehydrats können folgende Versuche angestellt werden:

1. Destillation der Schwefelsäure. Man nimmt sie am zweckmässigsten in dem beistehend abgebildeten Apparate, Fig. 65, vor. Man legt die Retorte auf den ring-

Fig. 65.

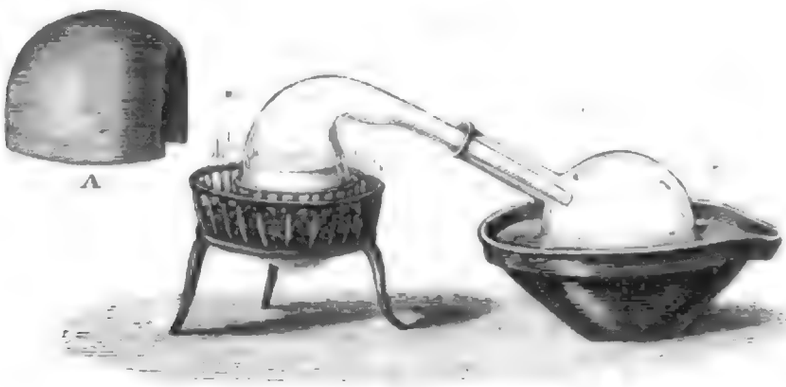


Fig. 66.

förmigen Eisenrost, so dass die Kohlen um die Retorte zu liegen kommen, der Boden derselben aber frei bleibt. Die Retorte bedeckt man ferner mit einem Deckel von Eisenblech *A*, welcher auf den Rost gestellt wird, und einen Einschnitt für den Hals der Retorte besitzt, um die Verdichtung der Dämpfe an der Wölbung derselben zu verhindern. Die Flüssigkeit kocht in diesem Falle von der Seitenwand aus, ohne zu stossen, während, bei gewöhnlicher Art zu destilliren, sehr heftiges Stossen stattfindet, wodurch die Retorte leicht zerbrochen werden kann. Einlegen von Platindraht hilft in letzterem Falle etwas, doch nicht sicher. 2. Zerstörende, verkohlende Wirkung der Schwefelsäure auf Holz und organische Stoffe überhaupt. 3. Erhitzung beim Vermischen mit Wasser. Fig. 66. Man füllt ein kleines Röhrchen mit concentrirter Schwefelsäure, und lässt es senkrecht in einen grossen mit Wasser gefüllten Glascylinder fallen. So wie sich das Wasser mit der Schwefelsäure mischt, steigt das Röhrchen unter lebhaftem Sprudeln in die Höhe. 4. Contraction eines Gemisches von Schwefelsäurehydrat und Wasser. Man misst die beiden Mischbestandtheile in graduirten Cylindern ab, und misst dann das Volumen des Gemisches. 5. Bildung der krystallisirten Hydrate durch Abkühlung der englischen und Nordhäuser Schwefelsäure unter 0°. 6. Verhalten des Schwefelsäurehydrats gegen Schnee und Eis. Man vermischt rasch 4 Thle. Schwefelsäurehydrat mit 1 Thl. gestossenem Eis. Ein in das Gemenge gebrachtes Thermometer steigt bis gegen 100° C. — Man vermischt ferner 1 Thl. Säure mit 4 Thln. Eis. Das hineingebrachte Thermometer fällt bis gegen — 20° C.

Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff.

Schwefel und Wasserstoff.

Man kennt zwei Verbindungsstufen des Schwefels mit Wasserstoff. Diese sind:

	H		S
HS = Schwefelwasserstoff	1	:	16
HS_2 = Doppelt Schwefelwasserstoff . .	1	:	32

Digitized by Google

Schwefelwasserstoff.

Syn. Schwefelwasserstoffsäure, Hydrothionsäure, Wasserstoffsulfid.

Formel HS. Aeq. 17. Proc. Zusammensetzung: Wasserstoff 5,88, Schwefel 94,12. Specif. Gewicht 1,1912 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Das Wasserstoffsulfid oder der Schwefelwasserstoff ist ein vollkommen farbloses, durchsichtiges, coërcibles Gas von einem höchst unangenehmen, stinkenden, dem fauler Eier ähnlichen Geruch und herbem, widerlichem Geschmack. Es ist nicht athembar, und wirkt auf den thierischen Organismus, schon in geringerer Menge eingeathmet, als Gift, indem es das Blut zersetzt. Das Schwefelwasserstoffgas ist brennbar, und verbrennt mit blauer Flamme zu schwefliger Säure und Wasser. Um das Schwefelwasserstoffgas zu entzünden, genügt es, dasselbe mit einer glimmenden Kohle in Berührung zu bringen. Wird die Verbrennung des Gases in einem engen hohen Cylinder vorgenommen, so setzt sich ein Theil des Schwefels unverbrannt an den Wandungen des Cylinders ab. Das Wasserstoffsulfid ist eine sogenannte Sulfosäure, d. h. eine Schwefelverbindung, welche mit gewissen anderen Schwefelverbindungen einiger Metalle salzartige Verbindungen eingeht (siehe Sulfosalze). Lackmuspapier, feucht in das Gas gebracht, wird davon geröthet. Wenn das Schwefelwasserstoffgas einem Drucke von 15 bis 16 Atmosphären ausgesetzt wird, so verdichtet es sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer farblosen, sehr beweglichen leichten Flüssigkeit von 0,9 specifischem Gewicht, welche bei einer künstlichen Kälte von — 85° C. krystallinisch erstarrt, aber bei Aufhebung des Druckes unter Explosion wieder Gasgestalt annimmt.

Schwefelwasserstoffwasser.

In Wasser ist das Schwefelwasserstoffgas löslich, und zwar nimmt ersteres je nach der Temperatur 2 bis 3 Volumina des Gases auf. Die Lösung des Schwefelwasserstoffgases in Wasser, die *Aqua hydrothionica*, oder Schwefelwasserstoffwasser, besitzt Geruch und Geschmack des Gases. Durch Einwirkung der atmosphärischen Luft wird es milchig, indem der Sauerstoff der atmosphärischen Luft sich mit dem Wasserstoffe zu Wasser vereinigt, und der Schwefel in sehr fein vertheiltem Zustande abgeschieden wird. Aus diesem Grunde muss man das Schwefelwasserstoffwasser, um es unzersetzt zu erhalten, in sehr gut verschlossenen, völlig gefüllten und umgekehrten Flaschen aufbewahren. Durch Kochen kann man den ganzen Gasgehalt aus dem Wasser austreiben.

Zersetzungen desselben.

Das Wasserstoffsulfid ist eine leicht zersetzbare Verbindung. Durch Glühhitze wird es theilweise in Wasser und Schwefel zersetzt. Chlor, Brom und Jod zersetzen es ebenfalls in sich abscheidenden Schwefel und

in Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure. Sind Chlor, Brom und Jod im Ueberschusse vorhanden, so verbinden sich diese mit dem abgeschiedenen Schwefel. Mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht, zersetzt sich das Gas unter Explosion und Abscheidung von Schwefel und salpetriger Säure.

Ueberlässt man ein Gemenge von Schwefelwasserstoffgas und Luft in einer grossen Flasche in Berührung mit etwas Baumwolle oder einem sonstigen porösen Körper längere Zeit sich selbst, und zwar bei einer Temperatur von etwa 40 bis 50° C., so bildet sich Schwefelsäure. Diese Thatsache erklärt das Auftreten von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen an den Orten, wo sich in der Natur Schwefelwasserstoff entwickelt.

Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu Metallen und Metalloxyden.

Viele Metalle zersetzen das Schwefelwasserstoffgas ebenfalls, indem sie sich mit dem Schwefel desselben zu Schwefelmetallen vereinigen und den Wasserstoff in Freiheit setzen (M = Metall, $M + SH = MS + H$). Silber, Blei und Kupfer werden in schwefelwasserstoffhaltiger Luft geschwärzt; sie laufen an, weil sie sich oberflächlich mit einer Schicht von Schwefelmetall überziehen.

Dieselbe Zersetzung erleiden auch die Auflösungen gewisser Metalloxyde, wenn sie mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefelwasserstoffwasser zusammengebracht werden. Der Sauerstoff der Metalloxyde verbindet sich mit dem Wasserstoff des Wasserstoffsulfids zu Wasser, während der Schwefel des letzteren sich mit den Metallen zu Schwefelmetallen vereinigt. Nennen wir M ein beliebiges Metall, so erfolgt die Zersetzung nach folgender Formelgleichung: $MO + HS = MS + HO$.

Praktische Anwendung davon.

Da viele der durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Metalloxyde gebildeten Schwefelmetalle in Wasser unauflöslich sind, so fallen sie alsogleich in Gestalt von Niederschlägen aus den Lösungen heraus, und da diese Niederschläge oft sehr charakteristisch gefärbt sind, so findet das Schwefelwasserstoffgas ebensowohl als auch die Auflösung desselben in Wasser: das Schwefelwasserstoffwasser, in der analytischen Chemie eine ausgedehnte Anwendung zur Erkennung ebensowohl, wie zur Scheidung der Metalloxyde. So wird Antimonoxyd dadurch orangeroth, Bleioxyd schwarz, Zinkoxyd weiss, arsenige Säure gelb aus den Auflösungen niedergeschlagen. So kann man in einer Auflösung die geringsten vorhandenen Spuren von Bleioxyd durch die braune oder schwarze Färbung erkennen, welche dieselbe annimmt, wenn sie mit Schwefelwasserstoffwasser oder mit Schwefelwasserstoffgas versetzt wird, während umgekehrt mit Bleilösung getränkte Papierstreifen das empfindlichste Reagens auf Schwefelwasserstoff sind. Enthält die Luft, ein Gasgemenge oder eine Flüssigkeit nur ein Minimum dieses Gases, so werden hineingebrachte Streifen solchen Papieres sogleich geschwärzt oder gebräunt.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Schwefelwasserstoff findet sich in der Natur vorzüglich in gewissen Mineralwässern, die man Schwefelwässer oder Schwefelquellen nennt, und von denen die wichtigsten die von

Digitized by Google

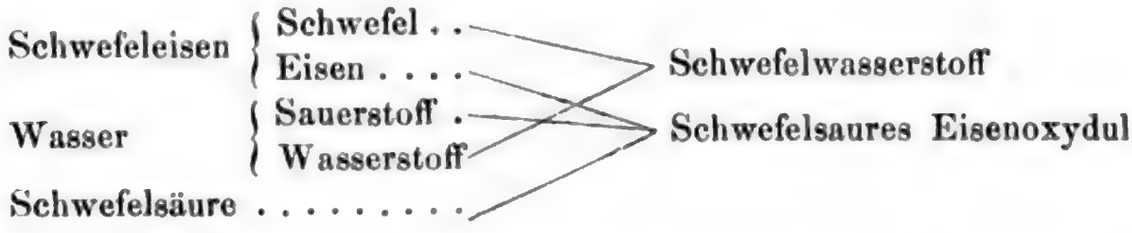
Aachen, Eilsen, Nenndorf, Baden bei Wien, Weilbach, Burtscheid in Deutschland, und von Bagnères, Barèges, Bonnes, Abano und Harrowgate in Frankreich, Italien und England sind. Schwefelwasserstoff findet sich ferner überall da, wo schwefelhaltige organische Stoffe in Fäulniss übergehen, daher in der Nähe von Cloaken u. dergl. Da das Gas, wie oben bemerkt, sehr giftig ist, und nach Versuchen $^1/_{100}$ dieses Gases in der Luft hinreichend ist, um einen Hund zu tödten, so erklärt es sich hieraus, warum Arbeiter, welche Abtrittgruben zu entleeren haben, oft der Gefahr, von dem Gase getödtet zu werden, ausgesetzt sind. Als Gegenmittel nach solchen Vergiftungen wendet man Chlor an, welches man in Form von Chlorkalk anwendet, der in groben Stücken in mit Essig getränkte Tücher eingewickelt wird, welche man den Kranken vor Mund und Nase hält.

Darstellung.

Darstellung. Schwefel und Wasserstoff vereinigen sich direct nicht, wohl aber, wenn man sie *in statu nascenti* zusammenbringt. Die gewöhnlichste Methode, das Schwefelwasserstoffgas darzustellen, besteht darin, eine Verbindung des Schwefels mit Eisen, das sogenannte Einfach-Schwefeleisen, durch verdünnte Schwefelsäure zu zersetzen. Es wird hierbei Wasser zersetzt; der Wasserstoff desselben tritt an den Schwefel und bildet Schwefelwasserstoff; der Sauerstoff verbindet sich mit dem Eisen zu Eisenoxydul, welches sich sogleich mit der Schwefelsäure zu Eisenvitriol oder schwefelsaurem Eisenoxydul vereinigt. Der Vorgang wird durch die Formelgleichung:

$$FeS + SO_3 + HO = (FeO, SO_3) + HS,$$

und durch nachstehendes Schema veranschaulicht:



Wenn man vollkommen reines Schwefelwasserstoffgas bereiten will, so eignet sich das Schwefeleisen zur Darstellung nicht, da es meist etwas metallisches Eisen enthält, welches mit Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, der sich dem Schwefelwasserstoff beimischt. Man nimmt dann Schwefelantimon, und zersetzt dasselbe durch Chlorwasserstoffsäure, wodurch Chlorantimon und Schwefelwasserstoff entsteht. Auch das Schwefeleisen kann man statt durch Schwefelsäure durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen. Das Gas muss über warmem Wasser aufgefangen werden.

Volumverhältnisse.

Wenn Zinn in Schwefelwasserstoffgas geschmolzen wird, so wird dem Gase aller Schwefel entzogen, indem sich Schwefelzinn bildet, und es bleibt ein dem Schwefelwasserstoffgase gleiches Volumen Wasserstoffgas zurück. Es enthält sonach ein Volumen HS ein Volumen H.

Digitized by

Zieht man von der Dichtigkeit des Schwefelwasserstoffgases, d. h. einem Volumen,

1 Vol. HS	1,1912
1 „ H ab	0,0692
so bleibt . .	1,1220.

1 Vol. Schwefeldampf ist aber 6,6546. Theilen wir diese Zahl durch 6, so erhalten wir:

$$\frac{6{,}6546}{6} = 1{,}109,$$

eine Zahl, welche mit 1,1220 nahe genug übereinstimmt, um Grund zu haben, anzunehmen, dass 1 Vol. HS besteht aus:

$^1/_6$ Vol. Schwefeldampf . .	1,1090
1 „ Wasserstoff . . .	0,0692
	1,1782,

oder dass 2 Volumina Schwefelwasserstoffgas durch Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und $^1/_3$ Vol. Schwefeldampf entstehen. In der That stimmt auch die aus obigen Prämissen berechnete procentische Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffgases mit der gefundenen genügend überein.

Doppelt-Schwefelwasserstoff.

Syn. Wasserstoffschwefel, Hydrothionige Säure, Wasserstoffsupersulfid.

HS_2. Diese Formel ist hypothetisch.

Eigenschaften.

Gelbe, schwere, ölige Flüssigkeit von durchdringendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch und scharfem Geschmack, die Haut weiss färbend, brennbar, und, entzündet mit blauer Schwefelflamme brennend. Schwerer wie Wasser, von 1,769 specif. Gew., und in selbem unlöslich. Zersetzt sich von selbst in Schwefelwasserstoffgas und in in Krystallen sich ausscheidenden Schwefel. Diese Zersetzung wird durch Wärme sowie durch alle jene Agentien, welche die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes bewirken, wie Kohle, Platin, Gold, Braunstein, Silberoxyd u. a. m., beschleunigt, durch die Gegenwart von Säuren aber, ebenfalls wie beim Wasserstoffsuperoxyd, verlangsamt. Da es sehr schwierig ist, den Wasserstoffschwefel vollkommen rein zu erhalten, ist seine Zusammenstellung noch nicht mit Sicherheit festgestellt; die vielen Analogien mit dem Wasserstoffsuperoxyd machen es aber wahrscheinlich, dass seine Formel der des Wasserstoffsuperoxyds analog, oder dass es Wasser-

Digitized by Google

stoffsuperoxyd sei, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist.

Die freiwillige Zersetzung des Wasserstoffschwefels in Schwefelwasserstoff und Schwefel erfolgt auch bei Gegenwart von etwas Wasser in zugeschmolzenen Röhren, wo der freiwerdende Schwefelwasserstoff durch den starken Druck liquid wird. Hierauf gründet sich eine Methode der Darstellung des liquiden Schwefelwasserstoffs.

Darstellung. Man erhält den Wasserstoffschwefel durch Eingiessen einer Lösung von mehrfach Schwefelcalcium oder Schwefelkalium in schwach erwärmte verdünnte Chlorwasserstoffsäure, wobei die Flüssigkeit milchig wird und der Wasserstoffschwefel als eine gelbe, ölige Schicht zu Boden sinkt. Darstellung.

Geschichtliches zu den Wasserstoffverbindungen des Schwefels. Der Schwefelwasserstoff wurde zuerst von Scheele genauer untersucht, auch der Wasserstoffschwefel von diesem Chemiker entdeckt, aber von Berzelius, Thénard und Liebig genauer studirt.

Chemische Technik und Experimente.

Die Darstellung des Schwefelwasserstoffgases aus Schwefeleisen, Wasser und Schwefelsäure wird in dem beistehenden Apparate, Fig. 67, vorgenommen, der einer Erläuterung nicht bedarf. Darstellung des Schwefelwasserstoffgases.

Das Schwefeleisen wird in erbsengrossen Stücken in die Flasche *a* gegeben, mit Wasser übergossen, und reine, namentlich salpetersäure-freie concentrirte Schwefel-

Fig. 67.

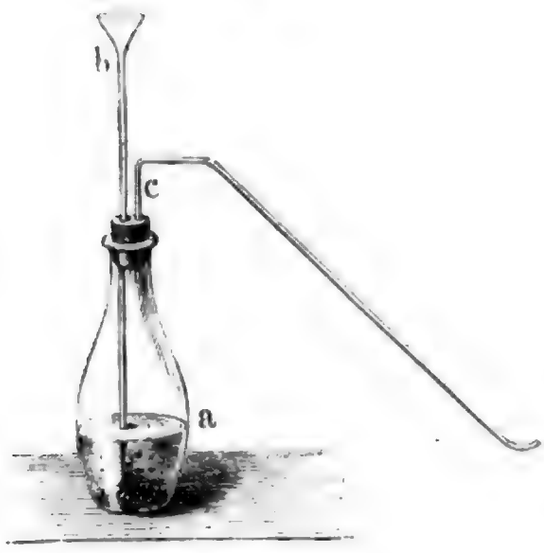
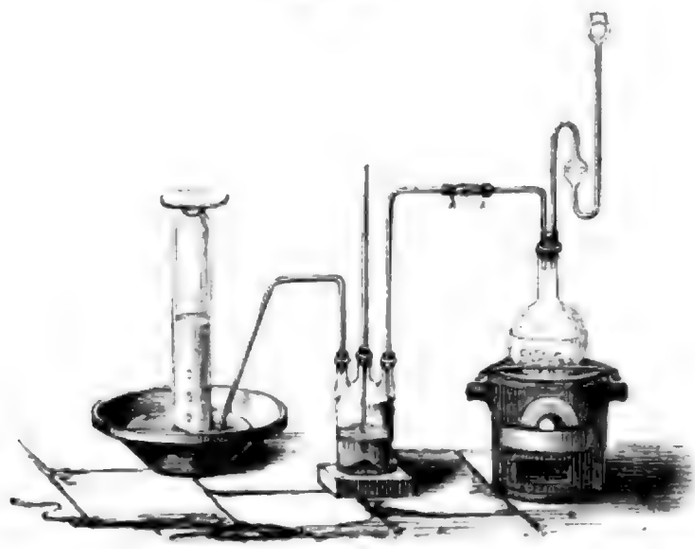


Fig. 68.



säure durch die Trichterröhre *b* eingegossen; die Gasentwickelung findet ohne Erwärmung statt, und das Gas wird wegen seiner Löslichkeit über warmem Wasser aufgefangen. aus Schwefeleisen:

Zur Darstellung des Gases aus Schwefelantimon und Salzsäure benutzt man den Apparat Fig. 68. Das feingepulverte Schwefelantimon wird in dem Kolben durch

Digitized by Google

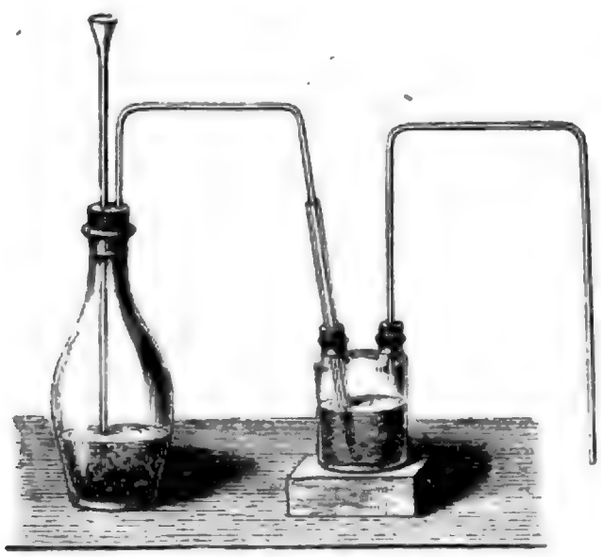
aus Schwefelantimon.

die S-förmige Trichterröhre mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, worauf die Gasentwickelung sogleich beginnt. Man erwärmt mit ein paar Kohlen, um sie zu beschleunigen. Das Wasser der Waschflasche dient dazu, um die mitübergehende Chlorwasserstoffsäure zurückzuhalten.

Bereitung von Schwefelwasserstoffwasser.

Das Schwefelwasserstoffwasser, die *Aqua hydrothionica*, wird dargestellt, indem man das gewaschene Gas in eine mit ausgekochtem destillirten Wasser nahezu gefüllte Flasche leitet. Es dient dazu der Apparat Fig. 69, der keiner Erörterung bedarf.

Fig. 69.

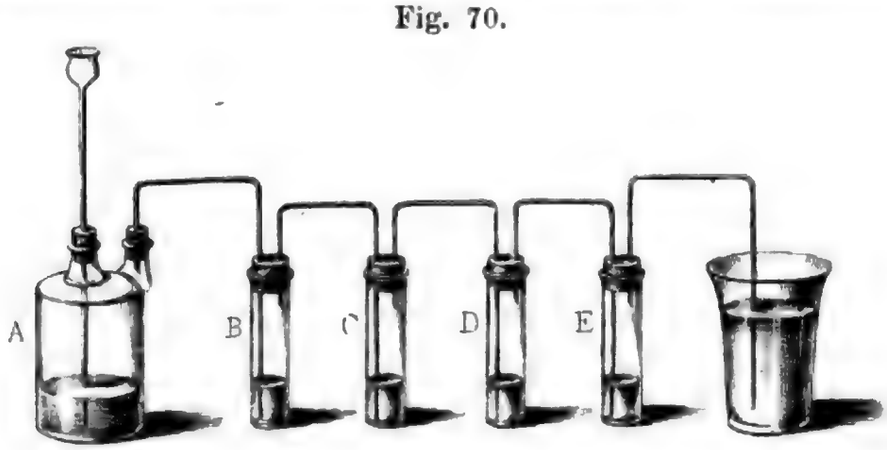


Die wichtigeren Eigenschaften des Schwefelwasserstoffgases können durch folgende Versuche erläutert werden:

Experimente mit dem Gase.

1. Das Gas reagirt sauer, d. h. röthet befeuchtetes Lackmuspapier. 2. Es brennt unter Absatz von Schwefel. Man füllt einen ziemlich engen hohen Cylinder mit dem Gase, und nähert demselben einen brennenden Spahn. 3. Es tödtet Thiere. Man bringt einen Vogel in einen mit Schwefelwasserstoffgas gefüllten Cylinder. 4. Es zersetzt das Blut unter Missfärbung desselben. Man leitet in geschlagenes und vom Faserstoff befreites Ochsenblut Schwefelwasserstoffgas, bis Missfärbigkeit desselben eintritt. 5. Es wird von rauchender Salpetersäure unter Explosion und Schwefelabsatz zersetzt. Um diesen Versuch anzustellen, bringt man in eine mit Schwefelwasserstoffgas gefüllte etwa 2 Pfund fassende Flasche rasch etwas rauchende Salpetersäure, und setzt sogleich wieder den Kork, jedoch nicht luftdicht, auf. Es erfolgt alsbald eine Explosion unter Lichterscheinung, der Kork wird in die Höhe geworfen, und es füllt sich die Flasche mit rothen Dämpfen, während sich die Wandungen desselben mit gelbem Schwefel überzogen finden. Das Experiment ist gefahrlos, wenn man die Flasche nicht grösser wie oben angegeben wählt, und den Kork nicht luftdicht aufsetzt. 6. Um die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Metalle zu zeigen, genügt es, einen Silberblechstreifen in eine mit Schwefelwasserstoffgas gefüllte Flasche zu bringen. 7. Die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Lösungen von Metalloxyden lässt sich durch nachstehendes in Fig 70 abgebildetes Experiment veranschaulichen. Man entwickelt aus der Flasche *A* auf gewöhnliche Weise Schwefelwasserstoffgas,

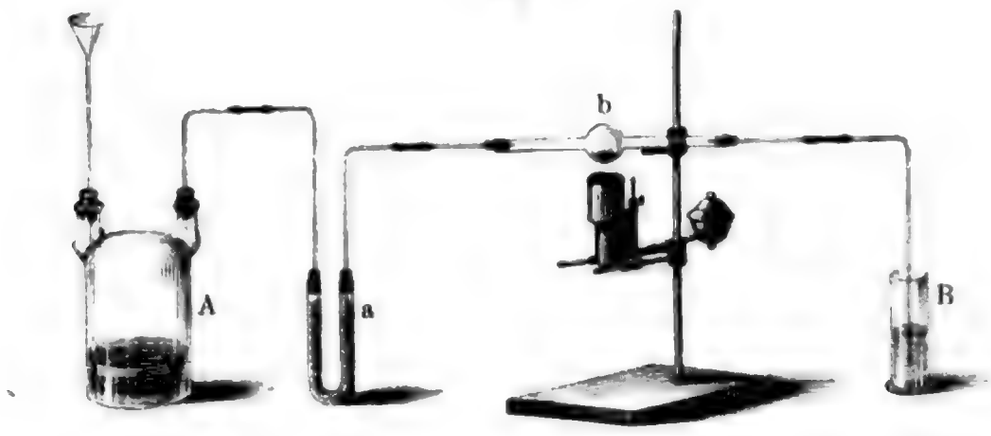
Fig. 70.



und leitet dasselbe durch die mit einander durch Leitungsröhren verbundenen Cylinder *B*, *C*, *D* und *E*. *B* enthält eine Lösung von Bleizucker, *C* eine Lösung von Antimonoxyd, *D* eine Lösung von arseniger Säure, und *E* eine neutrale Lösung von Zinkoxyd, etwa Zinkvitriol. In *B* entsteht ein schwarzer, in *C* ein orangerother, in *D* ein gelber, in *E* ein weisser Niederschlag, indem sich in *B* Schwefelblei, in *C* Schwefelantimon, in *D* Schwefelarsen, und in *E* Schwefelzink bildet. 8. Um die Empfindlichkeit der Bleilösungen gegen Schwefelwasserstoff zu zeigen, hält man einen mit Bleilösung getränkten Papierstreifen in einiger Entfernung über die Mündung einer Schwefelwasserstoffgas enthaltenden Flasche. Er wird sogleich geschwärzt.

Um die Bildung des Schwefelwasserstoffs durch Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelmetalle zu zeigen, leitet man (Fig. 71) aus *A* entwickeltes und in *a* getrocknetes Wasserstoffgas durch die Kugelröhre *b*, in welcher sich etwas Schwefelantimon

Fig. 71.



befindet. Die Kugelröhre ist mit einer Leitungsröhre verbunden, welche das Gas in den Cylinder *B* führt, der eine Bleilösung enthält. So lange die Kugel der Kugelröhre nicht erwärmt wird, erleidet die Bleilösung durch das eintretende Gas keine Veränderung. Erhitzt man aber die Kugelröhre, so bildet sich Schwefelwasserstoff, metallisches Antimon scheidet sich in der Kugelröhre ab, und die Bleilösung wird schwarz gefärbt.

Darstellung des Wasserstoffschwefels.

Um das Wasserstoffsupersulfid darzustellen, kocht man 1 Thl. Kalk und 1 Thl. Schwefel mit 16 Thln. Wasser und giesst die filtrirte Lösung auf einmal in die Hälfte des Volumens eines Gemisches aus 2 Thln. rauchender Salzsäure und 1 Thl. Wasser; oder nach einer anderen Vorschrift schmilzt man 2 Thle. kohlensaures Kali und 1 Thl. Schwefel zusammen, löst die erhaltene Schwefelleber in Wasser, kocht die Lösung mit Schwefel, filtrirt, und giesst in dünnem Strahle in ein lauwarmes Gemisch von gleichen Theilen Salzsäure und Wasser. — Die milchige Flüssigkeit schüttet man in einen grossen verkorkten Trichter, in dessen engerem Theile sich das Wasserstoffsupersulfid ansammelt. Man lüftet hierauf vorsichtig den Kork, und lässt dasselbe abfliessen.

Fig. 72.

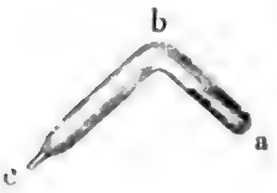
Darstellung von liquidem Schwefelwasserstoff aus Wasserstoffschwefel.

Will man mittelst des Wasserstoffschwefels liquiden Schwefelwasserstoff darstellen, ein sehr belehrendes Experiment, so lässt man es aus dem Trichter *a b* auf den Boden eines starken Glasrohres *b c* fliessen, welches in der in der Fig. 72 versinnlichten Weise vor der Lampe ausgezogen ist. Man schmilzt hierauf bei *a* ab, und überlässt das

Digitized by Google

Ganze mehrere Wochen sich selbst. Allmählich setzt sich Schwefel in durchsichtigen Krystallen ab, und es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, welches durch seinen eigenen Druck zusammengepresst und liquid wird. Um es vom abgesetzten Schwefel zu trennen, taucht man den Schenkel *b c* (Fig. 73) in eine Kältemischung, wodurch das liquide Wasserstoffsulfid überdestillirt, und sich in *c* sammelt. Bricht man nun die Spitze der Röhre bei *c* ab, so wird es unter Explosion wieder gasförmig.

Fig. 73.



Schwefel und Stickstoff.

Formel NS_3.

Schwefel und Stickstoff.

Die Verbindung des Schwefels mit Stickstoff, deren Zusammensetzung der Formel NS_3 entspricht, ist ein gelber, krystallisirbarer, durch Reibung und Stoss explodirender Körper, welcher nur auf indirectem Wege, durch Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelchlorid und Behandlung des dabei gebildeten Productes mit Wasser erhalten werden kann.

Er bietet kein vorwiegendes Interesse dar.

Selen.

Symb. Se. Aeq. 39,3. Specif. Gewicht 4,28 (Wasser = 1).

Eigenschaften.

Das Selen ist bei gewöhnlicher Temperatur ein fester Körper von dunkelbrauner Farbe und muschlig glasigem Bruche. Dünne Splitter desselben sind am Rande schön dunkelroth durchscheinend. Es ist geruchlos und geschmacklos, Nichtleiter der Elektricität und kann wie der Schwefel alle drei Aggregatzustände annehmen. Bei 200° C. schmilzt es und bei ungefähr 700° C. verwandelt es sich in ein tiefgelbes Gas.

Das Selen geht nicht plötzlich, wie der Schwefel, aus dem geschmolzenen Zustande in den festen über, sondern es wird erst zähe und fadenziehend; es ist daher sehr schwierig, das Selen durch Schmelzen und Erkaltenlassen krystallinisch zu erhalten. Wenn man aber amorphes Selen längere Zeit von 80 — 200° C. erwärmt, so geht es unter starker Wärmeentwickelung in krystallinisch-körniges über. Das specifische Gewicht des amorphen Selens ist = 4,28, das des körnig-krystallinischen 4,80, auch besitzt das krystallinische eine dunkelgraue Farbe und einen viel höheren Schmelzpunkt.

Allotropie des Selens

Aus gewissen seiner Verbindungen durch Fällungsmittel niedergeschlagen, stellt es ein rothes Pulver oder prächtige scharlachrothe Flocken dar, welche getrocknet sich zu einer dunkelbleigrauen Masse zusammenziehen. Das Selen tritt sonach, wie der Schwefel, in verschiedenen allotropischen Modificationen auf.

So wie der Schwefel ist auch das Selen brennbar und brennt entzündet mit einer blauen Flamme unter Verbreitung eines für das Selen ganz charakteristischen Geruchs nach faulem Kohl oder Rettig. Die bei der Verbrennung entstehenden Producte sind Selenoxyd und selenige Säure, von denen ersteres den Geruch zu bedingen scheint.

Die Lösungsverhältnisse des Selens sind ganz ähnlich wie die des Schwefels, mit dem es überhaupt in seinem Verhalten und seinen Verbindungen die grösste Analogie darbietet.

Vorkommen. Das Selen gehört zu den seltensten Körpern in der Natur, und findet sich vorzüglich in Verbindung mit einigen Metallen, besonders mit Blei, als Selenblei, ferner in sehr geringer Menge gebunden an Schwefel auf der liparischen Insel Volcano, und in gewissen Schwefelkiesen, woher sich auch das gelegentliche Vorkommen des Selens in der Nordhäuser und englischen Schwefelsäure erklärt. Vorkommen.

Das Selen wird durch sehr umständliche Processe aus dem Selenschlamme gewisser Schwefelsäurefabriken, einem röthlichen, aus Selen, Schwefel, Arsenik und anderen Substanzen bestehenden Bodensatze in den Bleikammern (Gripsholm in Schweden, Luckawitz und Kraslitz in Böhmen), aus Selenblei, und aus dem Flugstaube der Schornsteine gewisser Röstöfen auf Entsilberungswerken im Mansfeldischen gewonnen.

Verbindungen des Selens mit Sauerstoff.

Es sind zwei Verbindungen des Selens mit Sauerstoff genauer gekannt, und zwar: Selen und Sauerstoff.

		Se	O
SeO_2	= Selenige Säure . . .	39,3	16
SeO_3	= Selensäure	39,3	24

Eine dritte Oxydationsstufe, die niederste, das Selenoxyd, welche von einigen Chemikern angenommen wird, ist noch nicht dargestellt. Ihr schreibt man den üblen Geruch beim Verbrennen des Selens zu.

Selenige Säure.

Formel SeO_2. Aeq. 55,3. Proc. Zusammensetzung: Selen 71,43, Sauerstoff 28,57. Specif. Gewicht nicht bestimmt.

Die selenige Säure stellt weisse, glänzende, vierseitige Nadeln oder eine dichte, durchscheinende, weisse Masse dar, welche in Wasser sehr leicht löslich ist, unter einer Temperatur, welche der des Siedepunktes der Schwefelsäure gleich ist, verdampft, und dann ein grünlich gefärbtes Gas darstellt von stechend-saurem Geruch. Die selenige Säure schmeckt rein Eigenschaften.

Digitized by Google

sauer, und wird in ihren Auflösungen durch mehrere reducirende Agentien, wie Eisen, Zink, schweflige Säure, unter Fällung von rothem, pulverförmigem Selen zersetzt.

Darstellung. Darstellung. Man erhält die selenige Säure durch Verbrennen des Selens im Sauerstoffgase, wobei sie in Krystallen sublimirt, oder durch Oxydation des Selens mittelst eines Gemenges von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, wobei sich das Selen als selenige Säure auflöst und nach dem Verdampfen als weisse Masse zurückbleibt.

Die selenige Säure ist eine wirkliche Säure und bildet mit Basen die selenigsauren Salze.

Selensäure.

Formel SeO_3. Aeq. 63,2. Proc. Zusammensetzung: Selen 62,5, Sauerstoff 37,5. Specif. Gewicht 2,5 bis 2,6.

Eigenschaften. Die Selensäure stellt eine der concentrirten Schwefelsäure sehr ähnliche, scharf sauer schmeckende, farblose Flüssigkeit dar. Die concentrirte Säure erhitzt sich beim Vermischen mit Wasser gerade so, wie Schwefelsäure, und zieht auch aus der Luft Feuchtigkeit an.

Ihre Salze sind isomorph mit den correspondirenden schwefelsauren. Beim Erhitzen über 285° C. zerfällt die Selensäure in Sauerstoff und selenige Säure, auch durch Salzsäure wird sie zersetzt, indem sich unter Entwickelung von Chlor selenige Säure bildet, nicht aber durch schweflige Säure. Die wässrige Selensäure löst mehrere Metalle, wie Kupfer und Gold, unter Bildung seleniger Säure auf, Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Ihre Salze sind isomorph mit den correspondirenden schwefelsauren.

Darstellung. Darstellung. Man erhält die Selensäure durch Zersetzung des selensauren Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff. Die dabei stattfindende Umsetzung wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

$$PbO, SeO_3 + HS = PbS + SeO_3, HO.$$

Die vom Schwefelblei abfiltrirte Selensäurelösung wird durch Abdampfen möglichst concentrirt.

Selen und Wasserstoff.

Selen und Wasserstoff. Es ist nur eine Verbindung des Selens mit Wasserstoff bekannt.

Selenwasserstoff.

Syn. Wasserstoffselenid.

Formel HSe. Aeq. 40,3. Proc. Zusammensetzung: Selen 97,56, Wasserstoff 2,44. Specif. Gewicht 2,795.

Eigenschaften. Der Selenwasserstoff besitzt in seinen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem Schwefelwasserstoff. Sowie dieser ist er ein farb-

loses, höchst übelriechendes giftiges Gas, von dem Charakter einer Sulfosäure, in Wasser löslich, und an der Luft unter Abscheidung von Selen sehr leicht zersetzbar. Mit den meisten Metalloxyden setzt er sich in niederfallende Selenmetalle und Wasser um.

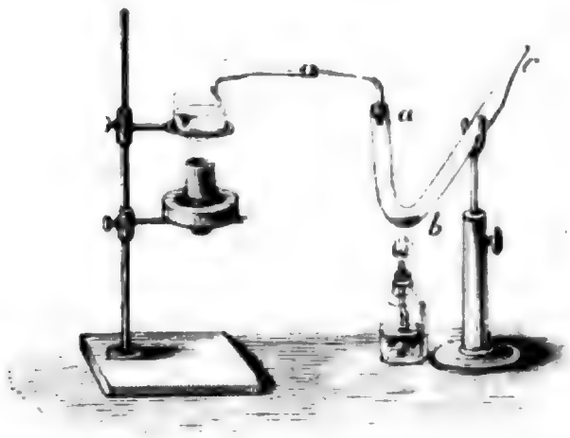
Darstellung. Der Selenwasserstoff wird analog dem Schwefelwasserstoffe durch Zersetzung von Selenmetallen mittelst verdünnter Säuren erhalten. Das Gas muss über Quecksilber aufgefangen werden. Darstellung.

Geschichtliches. Das Selen wurde 1817 von Berzelius entdeckt. Der Name Selen ist von σεληνη (Mond) abgeleitet, und zwar weil es das Tellur begleitet, diesem sehr ähnlich ist, und dieses seinen Namen von *tellus* (Erde) ableitet. Die Selensäure wurde von Mitscherlich entdeckt. Geschichtliches.

Chemische Technik und Experimente.

Die Darstellung der selenigen Säure wird zweckmässig in dem beistehenden Apparate Fig. 74 vorgenommen. Man bringt ein Stück Selen in die gebogene Röhre *a b c*, und verbindet das eine Ende mit einer Retorte, in welcher sich etwas chlorsaures Kali befindet. Durch Erhitzen desselben entwickelt man Sauerstoffgas, und erwärmt, sobald die Gasentwicklung im Gange ist, die Stelle *b* der Röhre, wo das Stückchen Selen liegt, mittelst der Lampe. Das Selen entzündet sich alsbald, verbrennt mit blauer Flamme und die selenige Säure verdichtet sich an dem oberen Theil der Röhre in weissen Krystallnadeln. Darstellung der selenigen Säure.

Fig. 74.



Tellur.

Symb. Te. Aeq. 64. Spec. Gewicht 6,183.

Das Tellur ist im Aeusseren den Metallen sehr ähnlich und wird auch in der That von einigen Chemikern den Metallen beigezählt; es schliesst sich jedoch durch sein chemisches Verhalten enge an den Schwefel und das Selen an, mit denen es eine natürliche Gruppe bildet. Eigenschaften.

Das Tellur zeigt eine bläulichweisse Farbe und vollkommenen Metallglanz. Es ist mehr als sechsmal schwerer wie Wasser, Halbleiter der Elektricität, schmilzt bei dunkler Rothgluth und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In noch höheren Hitzgraden verflüchtigt es sich, kann daher sublimirt werden. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt, wenn es selenfrei ist, ohne Geruch mit blauer Flamme zu telluriger Säure. In Schwefelsäure ist das Tellur ohne Oxydation, unverändert löslich, und wird daraus durch Wasser wieder in metallischer Form niedergeschlagen, eine Eigenschaft, durch die es sich, bei aller sonstigen Das Tellur ist in Schwefelsäure ohne chemische Veränderung auflöslich.

Digitized by Google

Aehnlichkeit mit den Metallen, von diesen wesentlich unterscheidet. Kein Metall ist nämlich als solches auflöslich.

Von Salpetersäure wird das Tellur unter Oxydation aufgelöst.

Vorkommen. Vorkommen. Das Tellur gehört zu den seltensten Körpern und findet sich namentlich ausserordentlich selten gediegen, meist mit anderen Metallen, wie Gold, Silber, Blei, Wismuth, zu verschiedenen Mineralien verbunden. Das meiste Tellur wurde aus den siebenbürgischen Golderzen gewonnen, doch hat man es neuerlich auch in Nordamerika, bei Schemnitz in Ungarn und auf Silbergruben im Altai gefunden.

Darstellung. Darstellung. Das Tellur wird aus den tellurhaltigen Erzen durch sehr umständliche und je nach der Natur dieser Erze verschiedene Methoden dargestellt.

Geschichtliches. Geschichtliches. Das Tellur wurde 1782 von Müller von Reichenstein entdeckt. Seine Eigenschaften wurden erst 1798 von Klaproth näher studirt.

Verbindungen des Tellurs.

Die Verbindungen des Tellurs sind denen des Selens vollkommen analog.

Mit Sauerstoff bildet das Tellur zwei saure Oxyde:

$Te O_2$ = Tellurige Säure,
$Te O_3$ = Tellursäure.

Tellurige Säure. Die tellurige Säure bildet sich beim Verbrennen des Tellurs an der Luft als ein farbloses, krystallinisches, in Wasser unlösliches, leicht schmelzbares Sublimat. Aus der Lösung der tellurigen Säure in Chlorwasserstoffsäure wird durch schweflige Säure das Tellur als ein dunkelgraues Pulver reducirt. Die tellurige Säure verbindet sich mit Basen zu den tellurigsauren Salzen.

Die Tellursäure bildet sich durch Schmelzen von telluriger Säure mit Salpeter, oder indem man in eine Lösung von telluriger Säure in Aetzkali Chlorgas einleitet. Sie kann in zwei Modificationen auftreten, in der einen ist sie krystallisirbar, farblos und in Wasser löslich, in der anderen bildet sie ein gelbes, in Wasser, Säuren und Alkalien unlösliches Pulver. Diese beiden Modificationen der Tellursäure bilden auch zwei Reihen von Salzen.

Tellurwasserstoff. Mit Wasserstoff verbindet sich das Tellur unter ähnlichen Bedingungen wie Schwefel und Selen zu dem Tellurwasserstoff, $Te H$, einem dem Schwefel- und Selenwasserstoff sehr ähnlichen, farblosen, stinkenden, giftigen, in Wasser löslichen Gase, welches Lackmus röthet, mit bläulicher Flamme brennbar ist und sich in der wässrigen Lösung allmählich zersetzt. Man erhält es durch Einwirkung von Salzsäure auf Tellurkalium: ($Te K + H Cl = K Cl + Te H$).

Mit den Metallen vereinigt sich das Tellur zu Tellurmetallen, deren Charakter dem der Schwefel- und Selenmetalle vielfach analog ist. Die Verbindungen mit Wismuth, Blei, Silber und Gold bilden interessante Mineralien.

Chlor.

Symb. Cl. Aeq. 35,5. Specif. Gewicht 2,44 (Atmosph. Luft = 1). Tropfbarflüssig 1,38 (Wasser = 1). Absol. Gewicht des Gases 1000 CC. = 1 Litre wiegen bei 0° und 0,76 Mm. B.St. 3,17007 Grm.

Eigenschaften.

Das Chlor ist ein Gas, welches sich durch sehr charakteristische Eigenschaften auszeichnet. Es ist nicht, wie die bis nun abgehandelten einfachen Gase, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, farblos und geruchlos, sondern besitzt eine grünlich gelbe Farbe und einen durchdringenden, erstickenden Geruch. Es übt auf die Respirationsorgane, auch in sehr kleiner Menge eingeathmet, einen sehr nachtheiligen Einfluss aus, erregt Husten, Entzündung, Erstickungszufälle, in grösserer Menge Blutspeien, und wirkt als ein sehr heftiges Gift. Das Chlor ist ein coërcibles Gas; wird es nämlich bis zu — 40° C. abgekühlt, oder bei gewöhnlicher Temperatur einem Drucke von 4 Atmosphären ausgesetzt, so wird es zu einer dunkelgelben Flüssigkeit von 1,38 specif. Gewicht verdichtet, welche mit Wasser nicht mischbar ist, bei höherer Temperatur oder bei Aufhebung des Druckes wieder gasförmig wird und bis nun auch bei einer Kälte von — 110° C. nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Liquides Chlor.

Das Chlorgas ist viel schwerer, wie die bis nun abgehandelten einfachen Gase, es ist nämlich nahezu $2^1/_2$ mal schwerer, wie atmosphärische Luft. Aus diesem Grunde kann es auch in leeren Glasflaschen aufgefangen werden, bis auf deren Boden man die Leitungsröhren führt. In Wasser ist das Chlorgas in nicht unbedeutender Menge löslich. Bei einer Temperatur von 11° C. nimmt 1 Volumen Wasser nahezu 3 Volumina Chlorgas auf. Die Lösung des Chlorgases in Wasser führt den Namen Chlorwasser, *aqua chlorata*, und besitzt Geruch und Geschmack des gasförmigen Chlors. Die Löslichkeit des Chlorgases in Wasser nimmt mit der Erhöhung der Temperatur des letzteren ab. Wird das Chlorwasser bis zu 0° abgekühlt, oder leitet man in Wasser von einer Temperatur unter + 8° C. Chlorgas ein, so bildet sich ein krystallinischer Körper, eine chemische Verbindung des Chlors mit Wasser, ein Hydrat desselben, Chlorhydrat, welches nach der Formel Cl + 10 HO zusammengesetzt zu sein scheint und sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder in Chlorgas und Wasser zersetzt. Wird diese Verbindung in einem zugeschmolzenen Glasrohre bis auf etwa 35° C. erwärmt, so zersetzt sie sich und das gasförmige Chlor wird durch seinen eigenen Druck liquid.

Chlorwasser.

Chlorhydrat.

Sowohl im gasförmigen Zustande, als auch in wässriger Lösung, als Chlorwasser, übt das Chlor eine höchst merkwürdige Wirkung auf die

Das Chlor wirkt bleichend, und Riech- und Ansteckungsstoffe zerstörend.

meisten organischen Substanzen aus, indem es dieselben zersetzt. Das Chlor ist nämlich ausgezeichnet durch eine sehr energische Verwandtschaft zum Wasserstoff. Dieser aber ist ein Bestandtheil aller organischen Substanzen. Kommt nun Chlor mit solchen organischen Substanzen in Berührung, so entzieht es selben Wasserstoff, mit dem es sich zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt, und bewirkt dadurch eine Zusammensetzungsänderung dieser Substanzen. Dies ist der Grund der sehr energischen bleichenden Wirkung, welche das Chlor auf organische Farbstoffe ausübt, und wahrscheinlich auch der zerstörenden Wirkungen auf Riech- und Ansteckungsstoffe.

Zersetzung des Chlorwassers im Lichte.

Folge der grossen Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff ist es ferner, dass sich Chlorwasser allmählich am Lichte zersetzt. Unter der begünstigenden Einwirkung des Lichtes nämlich verbindet sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Wassers zu Chlorwasserstoffsäure und der Sauerstoff wird frei, und zwar als mit sehr starken oxydirenden Wirkungen begabter Sauerstoff. Ueberall, wo Chlor im Lichte mit Wasser zusammentrifft, erfolgt diese Zerlegung, und es wird dadurch das Chlor, indem es Sauerstoff aus dem Wasser frei macht, zu einem allerdings indirecten, aber sehr energischen Oxydationsmittel.

Chlor ist ein sehr energisches Oxydationsmittel.

Aus diesem Grunde lässt sich annehmen, dass die bleichende Wirkung des Chlors unter Umständen auf einem combinirten Processe der Wasserstoffentziehung und der Oxydation beruhe.

Die praktischen Regeln, welche sich aus diesen Thatsachen ergeben, sind, dass Chlorwasser, um es unzersetzt zu erhalten, vor der Einwirkung des Lichtes geschützt aufbewahrt werden muss, und dass man bei Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf sich des Chlors zur Oxydation sehr vieler Stoffe, namentlich gewisser Metalle, mit Vortheil bedienen kann. Auch schweflige Säure wird durch Chlor bei Gegenwart von Wasser unmittelbar zu Schwefelsäure oxydirt:

$$SO_2 + Cl + HO = SO_3 + ClH.$$

Das Chlorgas ist nicht brennbar; taucht man aber gewisse brennende Körper, w. z. B. ein brennendes Wachskerzchen, in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, so brennen sie darin fort. Beobachtet man übrigens den Vorgang mit dem Wachskerzchen genauer, so findet man, dass dasselbe im Momente des Eintauchens verlischt, allein die vom Dochte aufsteigende Rauchsäule wird durch das Chlor wieder entzündet und brennt mit rother, stark russender Flamme.

Das Chlor besitzt bei gewöhnlicher Temperatur die stärkste Affinität, und vereinigt sich mit den meisten Elementen direct und bei gewöhnlicher Temperatur, mit vielen unter Feuererscheinung.

Das Chlor besitzt sehr starke Affinitäten, ja es ist dasjenige Element, welches bei gewöhnlicher Temperatur das kräftigste Vereinigungsstreben besitzt. Mit Ausnahme des Stickstoffs, Sauerstoffs und Kohlenstoffs verbindet es sich mit allen übrigen Elementen, nichtmetallischen wie metallischen, direct und häufig sogar unter Feuererscheinung.

Mit Wasserstoff vereinigt es sich bei blosser Berührung im Lichte, nicht aber im Dunkeln. Im zerstreuten Tageslichte geht die Vereinigung allmählich vor sich im Sonnenlichte augenblicklich und unter Explosion.

Auch durch einen brennenden Körper, durch Platinschwamm und andere fein zertheilte Metalle, wie unächtes Blattgold, wird die Vereinigung unter Feuererscheinung und Explosion bewirkt. Die Affinität des Chlors zum Wasserstoffe ist so gross, dass es selben auch aus organischen und anorganischen Verbindungen frei macht, um sich mit ihm zu vereinigen, und hierauf beruht die Zersetzung des Chlorwassers im Lichte, die kräftig oxydirende Wirkung des Chlors und zum Theil wenigstens auch die bleichende und Ansteckungs- und Riechstoffe zerstörende Eigenschaft desselben. Phosphor, Bor, Silicium entzünden sich im Chlorgase von selbst, ebenso viele Metalle, wie Wismuth, Arsen, Antimon, ebenso unächtes Blattgold, eine Legirung von Kupfer und Zink, ja man kann sogar gewisse Metalldrähte im Chlorgas unter Funkensprühen ähnlich wie im Sauerstoffgase verbrennen. Es vereinigt sich sonach das Chlor mit vielen Elementen unter Feuererscheinung. Auch viele Metalloxyde verwandeln sich, wenn sie im Chlorgase zum Glühen erhitzt werden, unter Sauerstoffentwickelung in Chlormetalle.

Mit Wasserstoff vereinigt es sich im Sonnenlichte unter Explosion.

mit gewissen Metallen unter Feuererscheinung.

Die Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoffe ist das Prototyp der sogenannten Wasserstoffsäuren, die Verbindungen des Chlors mit den Metallen stellen die Prototype der sogenannten Haloidsalze dar. Das Chlor vermag sich, ähnlich dem Sauerstoffe, mit gewissen Elementen in mehreren Verhältnissen zu verbinden, die zuweilen den Sauerstoffverbindungen dieser Elemente proportional zusammengesetzt sind. Man bezeichnet diese verschiedenen Chlorungsstufen durch die Namen Chlorür, Chlorid und Superchlorid, von welchen das Chlorür dem Oxydul, das Chlorid dem Oxyd und das Superchlorid dem Superoxyd entspricht.

Nomenclatur der Chlorverbindungen.

Vorkommen. Das Chlor findet sich im freien Zustande in der Natur nicht, dagegen in grosser Menge und sehr verbreitet in Verbindung mit gewissen Metallen, namentlich mit Natrium als Kochsalz (Seesalz, Steinsalz).

Vorkommen.

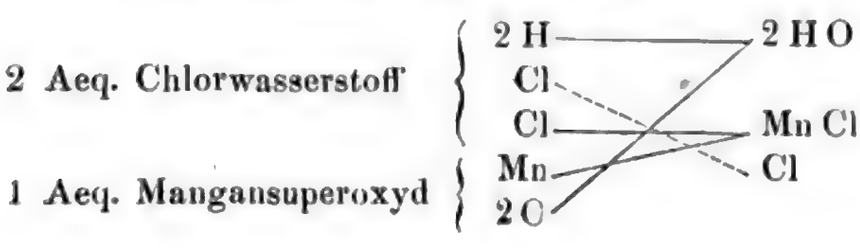
Darstellung. Zur Darstellung des Chlors bedient man sich entweder der Salzsäure oder Chlorwasserstoffsäure, oder des Chlornatriums.

Darstellung.

Aus Chlorwasserstoff erhält man das Chlor durch Erwärmen mit Mangansuperoxyd, wobei der durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückte Vorgang stattfindet:

$$2\,H\,Cl + Mn\,O_2 = Mn\,Cl + 2\,H\,O + Cl.$$

2 Aeq. Chlorwasserstoffsäure zerlegen sich mit 1 Aeq. Mangansuperoxyd derart, dass 1 Aeq. einer Verbindung des Mangans mit Chlor, Manganchlorür, gebildet wird, während gleichzeitig 2 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Chlor auftreten. Folgendes Schema verdeutlicht den Vorgang:

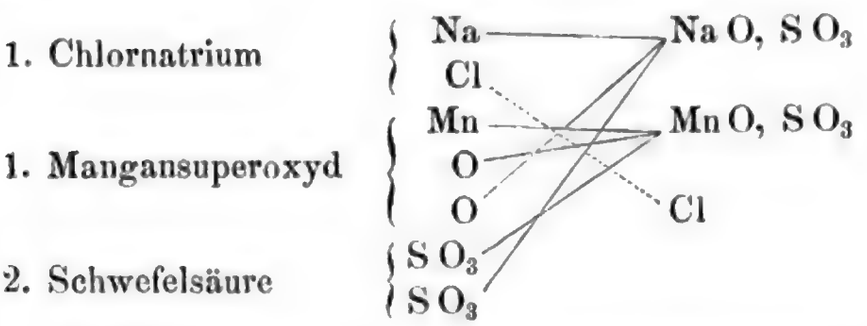


Digitized by Google

Aus Kochsalz erhält man das Chlor durch Behandlung desselben mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, ebenfalls in der Wärme:

$$Na\,Cl + Mn\,O_2 + 2\,S\,O_3 = Na\,O,\,S\,O_3 + Mn\,O,\,S\,O_3 + Cl.$$

oder:



Die Umsetzung, welche stattfindet, besteht sonach darin, dass schwefelsaures Natriumoxyd und schwefelsaures Manganoxydul gebildet werden, welche im Rückstande bleiben, während das Chlor des Kochsalzes als Gas in Freiheit gesetzt wird.

Soll das Chlor als Gas gewonnen werden, so fängt man es über warmem Wasser auf, da es in kaltem in beträchtlicher Menge löslich ist und von Quecksilber absorbirt wird. Das Chlorwasser erhält man durch Einleiten von Chlorgas in reines destillirtes Wasser von mindestens + 11°C., unter möglichster Abhaltung des Lichtes.

Anwendungen des Chlors.

Anwendungen des Chlors. Wegen seiner kräftig bleichenden Wirkungen findet das Chlor eine ausgedehnte Anwendung in dem neueren Bleichverfahren, zum Bleichen gefärbter organischer Gewebe, sowie zur Desinficirung, d. h. zur Zerstörung von Riechstoffen, Miasmen und Contagien. Das Chlorwasser findet auch arzneiliche Anwendung. Das Chlor dient ferner in vielen Fällen bei chemischen Processen als kräftiges Oxydationsmittel.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt. Nach der damaligen herrschenden Lehre hielt er dasselbe für ihres Phlogistons beraubte dephlogistisirte Salzsäure, später wurde es seiner oxydirenden Wirkung wegen für eine Sauerstoffverbindung, für oxygenirte Salzsäure, gehalten, und erst 1809 wurde durch Thénard, Gay-Lussac und H. Davy die noch heute herrschende Ansicht von der Einfachheit des Chlors zur Geltung gebracht. Von Davy rührt auch der Name des Chlors, von χλωρος, gelblichgrün, abgeleitet, her.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Chlorgases.

Zur Darstellung des Chlors aus Braunstein und Chlorwasserstoffsäure dient der in Fig. 75 abgebildete Apparat.

Man bringt den gepulverten Braunstein in den Kolben, giesst durch die Trichterröhre die Chlorwasserstoffsäure ein, und erwärmt das Gemisch mittelst einer Lampe oder durch einige glühende Kohlen. Das Gas, welches immer geringe Mengen Chlorwasserstoffsäure mit sich führt, gelangt in die Waschflasche, in der sich etwas Wasser befindet, und worin diese Säure vollständig zurückgehalten wird. Aus dieser wird

das Gas in das Wasser der pneumatischen Wanne geleitet. Dasselbe muss warm sein, und um sich, da das Chlorgas auch von warmem Wasser absorbirt wird, vor den schädlichen Wirkungen des abdunstenden Chlors möglichst zu schützen, lässt man die Gasleitungsröhre bis hoch in die Flasche oder die Gasglocke hinaufragen, und beschleunigt die Gasentwickelung so sehr wie möglich. Das entwickelte Gas braucht so nicht in Blasen durch das Wasser emporzusteigen, und ist daher der auflösenden Wirkung desselben weniger ausgesetzt. Die Gasleitungsröhre hat dann die in Fig. 76 abgebildete Stellung, und wird an die Waschflasche erst befestigt, nachdem sie mit ihrem Schenkel *a* in die bereits auf der Brücke der pneumatischen Wanne stehende und mit warmem Wasser gefüllte Flasche oder Glocke eingeführt ist. Auch kann man, um sich noch besser vor den Wirkungen des Chlorgases zu schützen, mehrfach zusammengelegte, mit Alkohol befeuchtete und dann gelinde ausgedrückte Leinwand, auch wohl auf diese Weise behandelten Badeschwamm vor Mund und Nase binden. Als Sperrflüssigkeit kann man sich endlich statt des warmen Wassers auch einer gesättigten Kochsalzauflösung bedienen, welche viel weniger Chlor absorbirt, wie reines Wasser.

Fig. 75.

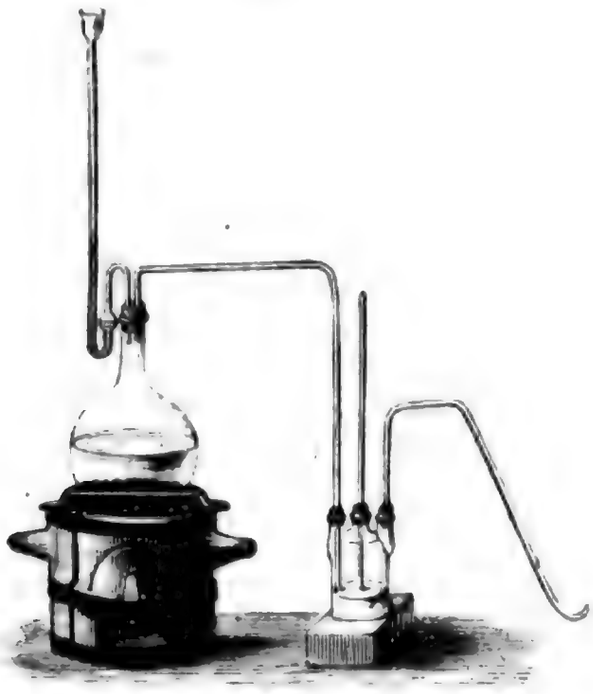


Fig. 76.

Zur Darstellung des Chlorgases aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure dient ebenfalls der Apparat Fig. 75 oder 76. In diesem Falle gibt man in den Kolben ein inniges Gemenge von 1 Thl. Braunstein, 4 Thln. Kochsalz und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, die beiden ersten Substanzen fein gepulvert und, wie bereits bemerkt, innig gemengt. Soll das Chlorgas aufbewahrt werden, so verschliesst man die damit gefüllten Flaschen sogleich mit gut schliessenden geölten Korken, und stellt die Flaschen verkehrt, in zur Hälfte mit Wasser gefüllte Gläser, wie Fig. 6, Seite 85, zeigt.

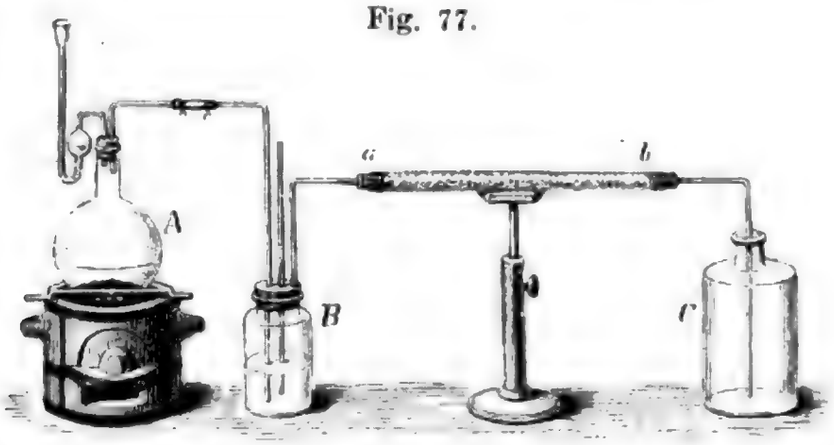
Wenn man trockenes Chlorgas erhalten will, so wendet man den Apparat Fig. 77 (a. f. S.) an.

Das auf eine der beiden soeben beschriebenen Weisen entwickelte, und durch die Waschflasche *B* geleitete Chlorgas lässt man durch eine mit Chlorcalcium gefüllte

Digitized by Google

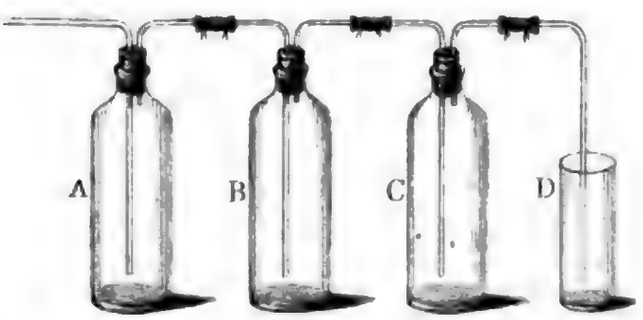
Röhre *a b*, oder durch eine U-förmige Röhre streichen, welche mit Bimssteinstücken angefüllt ist, die mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind.

Fig. 77.



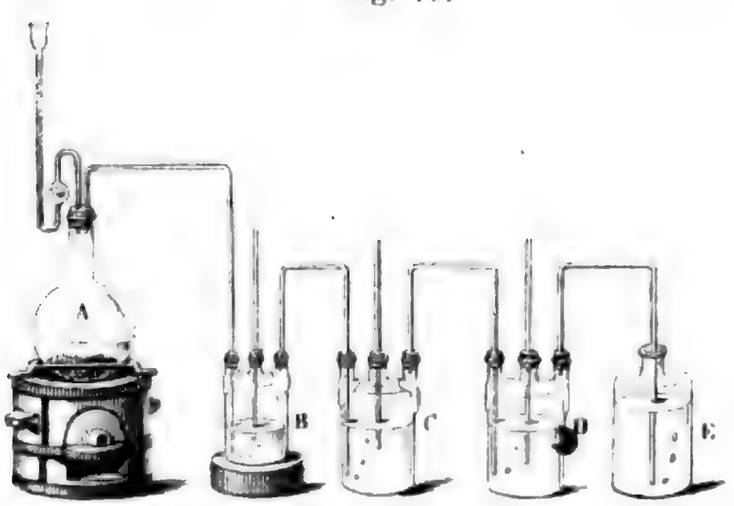
Das hier vollständig getrocknete Gas gelangt von hier durch eine unter rechtem Winkel gebogene Leitungsröhre bis nahezu auf den Boden einer vorher sorgfältig ausgetrockneten leeren Flasche *C*. In Folge seiner Schwere sammelt sich das Gas in dem unteren Theile der Flasche an, und verdrängt allmählich die atmosphärische Luft aus demselben. Aus der Farbe des Inhaltes der Flaschen, welche natürlich von weissem Glase sein müssen, erkennt man, ob die Flasche mit Chlorgas gefüllt ist. Ist dies der Fall, so zieht man das Gasleitungsrohr langsam aus der Flasche heraus, und verschliesst sie mit einem gut eingeriebenen und geölten Glasstöpsel. Hat man mehrere Flaschen auf diese Weise mit Chlorgas zu füllen, so lässt man sie aus einer in die andere treten, wie dies durch Fig. 78 ohne weitere Beschreibung versinnlicht wird.

Fig. 78.



Um durch das überschüssig entweichende Chlorgas nicht belästigt zu sein, und dasselbe auch nicht nutzlos zu verlieren, leitet man dasselbe in das Gefäss *D*, welches ein inniges Gemenge von trockenem kohlensauren Kali und frisch gelöschtem ebenfalls trockenem kaustischen Kalk enthält, von welchem das Gas vollkommen absorbirt wird, während chlorsaures Kali gebildet wird, ein Salz, welches ein sehr nutzbares Präparat darstellt.

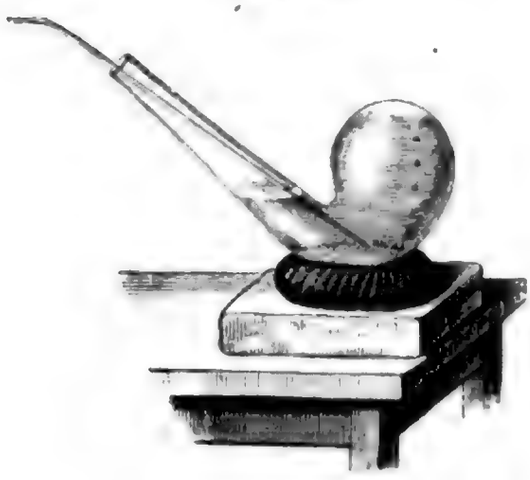
Fig. 79.



Zur Bereitung des Chlorwassers kann man das auf gewöhnliche Weise entwickelte Chlorgas durch eine Reihe von dreihalsigen Flaschen leiten, Fig. 79, die zu $^3/_4$ mit destillirtem Wasser von wenigstens $+11^\circ$ C. angefüllt sind. Ein solcher Apparat führt den Namen Wulf'scher Apparat.

Oder man leitet das Gas in eine Retorte, Fig. 80, die mit frisch ausgekochtem Wasser gefüllt ist, und verkehrt, mit der Wölbung nach oben, auf einem Strohkranze steht. Sobald sich über dem Wasser so viel Gas angesammelt hat, dass das Wasser aus dem Halse auszufliessen droht, unterbricht man die Gasentwickelung, schüttelt die Flüssigkeit tüchtig durch, leitet wieder Gas ein, und setzt dies so lange fort, bis das Wasser mit Chlorgas gesättigt ist.

Fig. 80.



Das krystallisirte Chlorhydrat erhält man, indem man eine der Flaschen des Apparates Fig. 79 mit Eis umgibt. Nimmt man bei starker Winterkälte die gebildeten Krystalle heraus, oder giesst man die ganze Flüssigkeit sammt den Krystallen auf einen Trichter, wo dann die Krystalle auf dem Filter zurückbleiben, presst sie rasch zwischen erkältetem Fliesspapier aus, und bringt sie hierauf in ein gebogenes Glasrohr *a b c*, Fig. 81, welches bei *a* verschlossen ist, so kann man daraus liquides Chlor erhalten. Zu diesem Behufe bringt man den Schenkel *a b* in Eis oder Schnee, und schmilzt die Röhre bei *c* zu. Erwärmt man hierauf den Theil *a b*, indem man ihn in Wasser von 35° C. taucht, so verwandeln sich die Krystalle in zwei scharf geschiedene Flüssigkeitsschichten, von welchen die untere, tiefgelb gefärbte, liquides Chlor, die obere dagegen eine gesättigte Auflösung von Chlor in Wasser ist. Taucht man hierauf den Schenkel *b c* in eine Kältemischung, so beginnt das liquide Chlor zu sieden, destillirt über, und verdichtet sich in *b c*.

Darstellung des liquiden Chlors aus Chlorhydrat.

Fig. 81.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Chlors können folgende Experimente angestellt werden.

Experimente mit Chlorgas.

1. Eintauchen eines brennenden Wachskerzchens in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche (Verlöschen desselben, und spontane Entflammung des von dem Kerzchen aufsteigenden Rauches, unter Russabscheidung). 2. Rosen in das Gas gebracht werden gebleicht. 3. Ein Thier, z. B. eine Maus erstickt darin. 4. Gepulvertes Antimon, Arsen oder Wismuth in eine Flasche mit Chlorgas geschüttet, verbrennen darin unter lebhaftem Erglühen und Bildung von Chlormetall. 5. Mit unächtem Blattgold armirte dünne Drähte aus Neusilber, Messing, oder eine sehr dünne Stahlfeder verbrennen darin ebenfalls. Man stellt diese Versuche folgendermassen an: man befestigt etwas zusammengewickeltes unächtes Blattgold (dünn ausgeschlagenes Messing) an dem Ende eines feines Messing-, Neusilber- oder Kupferdrahtes, oder am Ende einer dünnen Stahlfederspirale, und senkt die Vorrichtung in eine wenigstens 3—4 Pfund fassende Flasche mit Chlorgas, welches trocken, und auf die in Fig. 77 oder 78 versinnlichte Weise aufgesammelt sein muss. Zuerst entzündet sich das Blattgold, hierauf aber auch der Metalldraht, der sodann mit starkem Glanze und nach Umständen unter Funkensprühen verbrennt. Das unächte Blattgold wirkt hier in ganz ähnlicher Weise, wie der Zunder bei dem Sauerstoffexperimente: bei der Verbrennung einer Stahlfeder in Sauerstoffgas. 6. Chlor vermag den Wasserstoff Wasserstoffverbindungen zu entziehen: ein in Terpentinöl getauchter Streifen Papier wird in eine Flasche mit Chlorgas gebracht, und dieselbe sogleich wieder lose verkorkt. Das Terpentinöl entflammt sich unter schwacher Explosion, und es wird eine grosse Masse Kohlenstoff als Russ abgeschieden. Bringt man einen befeuchteten Streifen Lackmuspapier in die Flasche, so wird derselbe durch die gebildete Salzsäure geröthet. 7. Chlorgas und Wasserstoffgas zu gleichen Raumtheilen gemengt, vereinigen sich im

Digitized by Google

directen Sonnenlichte unter Explosion. Man füllt Flaschen aus weissem Glase (in grünen Flaschen gelingt der Versuch nicht) zu gleichen Raumtheilen mit Chlorgas und Wasserstoffgas, in einem dunkeln Zimmer, oder bei Kerzenschein, und umgibt nach der Füllung die Flasche sogleich mit einem undurchsichtigen Futterale. Steht die Sonne hoch und klar am Himmel und man wirft die Flasche direct aus der Umhüllung hoch in die Luft, so findet die Explosion unmittelbar unter Zertrümmerung der Flasche statt. Wenn ein Garten oder eine sonstige passende Localität zu Gebote steht, so kann man das Experiment auch in folgender Weise anstellen. Man umbindet den Hals der im Futterale stehenden Flasche in einem dunkeln Zimmer mit einer langen Schnur, trägt das Futteral sammt der Flasche von oben mit Werg oder Baumwolle leicht bedeckt an einem sonnigen Tage unter einen Baum, schlingt dann die Schnur über einen Ast des letzteren, der gewissermassen als Rolle dient, entfernt sich mit dem Ende der Schnur, und zieht nun dieselbe an. Hierdurch wird die Flasche aus ihrer Umhüllung herausgehoben, und explodirt sofort, wie sie vom Sonnenlichte getroffen wird. Der Versuch gelingt übrigens nur dann, wenn es vollkommen klarer Himmel ist, und die Sonne hoch steht. Fehlen diese Bedingungen, so kann man folgendes Experiment anstellen: 8. Chlorgas und Wasserstoffgas zu gleichen Raumtheilen gemischt, vereinigen sich auch mittelst unächten Blattgoldes unter Explosion. Dieses sehr schöne Experiment führt man in nachstehender Weise aus: Man füllt einen lackirten Eisenblechcylinder von 10 — 11 Kubikzoll Capacität über einer gesättigten Kochsalzlösung zur Hälfte mit Chlor- und zur Hälfte mit Wasserstoffgas, hebt ihn dann an seinem unteren offenen Ende, durch eine Glasplatte bedeckt, aus der pneumatischen Wanne, setzt ihn mit der Oeffnung nach oben auf einen Tisch, und senkt hierauf, die Glasplatte von der Oeffnung wegziehend, einen mit unächtem Blattgold umwickelten unter rechtem Winkel gebogenen Kupferdraht, mit dem absteigenden Schenkel an dessen Ende sich das Blattgold befindet, rasch bis ungefähr in die Mitte des Cylinders; sofort findet Feuererscheinung und starke aber gefahrlose Explosion statt. Der Versuch gelingt nur in einem lackirten Blechcylinder. Um einen solchen mit gleichen Raumtheilen Chlor- und Wasserstoff zu füllen, ist es zweckmässig, die beiden Gase, natürlich getrennt, in einem genau halb so grossen Cylinder zu sammeln, und aus diesem in den grösseren zu übertragen. Auch durch einen brennenden Körper kann das Gemenge zum Explodiren gebracht werden.

Fig. 82.

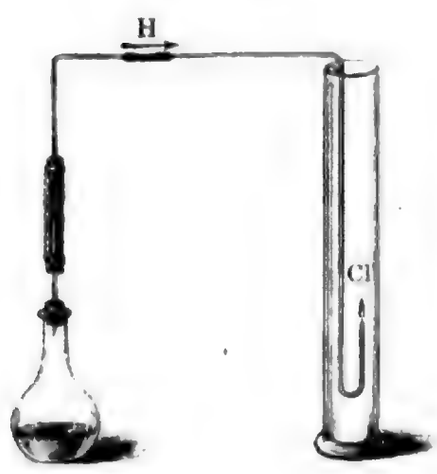


Fig. 83.

Dass Wasserstoffgas in Chlor, und Chlorgas in Wasserstoff brennt, d. h. dass die Vereinigung der beiden Gase unter Feuererscheinung erfolgt, lehren die in Fig. 82 u. 83 versinnlichten Versuche.

Zündet man aus einer Röhre ausströmendes Wasserstoffgas an, und senkt es in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder, so brennt es mit bläulich weisser Flamme fort. Dasselbe geschieht, wenn man Chlorgas in einen Cylinder mit Wasserstoffgas leitet, und der Ausströmungsöffnung des Gases einen brennenden Körper nähert. Die Versuche zeigen eigentlich nur, dass die Vereinigung der Gase allein an ihrer Berührungsstelle stattfindet, und stattfinden kann.

Digitized by Google

Verbindungen des Chlors.

Verbindungen des Chlors.

Wir wollen die chemischen Verbindungen des Chlors, entgegen der von uns bisher befolgten Ordnung, nicht mit den Verbindungen dieses Elementes mit Sauerstoff, sondern mit der einzigen Verbindung des Chlors mit demjenigen nichtmetallischen Elemente beginnen, zu welchem es bei weitem die stärkste Verwandtschaft zeigt, nämlich mit der Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoff. Das Chlor verbindet sich mit Wasserstoff in einem einzigen Verhältnisse und zwar zu gleichen Aequivalenten:

Cl H oder Cl 35,5 Thle., H 1 Thl.

Diese Verbindung ist die Chlorwasserstoffsäure, der Prototyp der sogenannten Wasserstoffsäuren.

Chlorwasserstoff, Chlorwasserstoffsäure.

Syn. Salzsäure.

Formel H Cl. Aeq. 36,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 97,25, Wasserstoff 2,75. Specif. Gewicht 1,2474 (Atmosph. Luft = 1).

Die Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoff ist ein farbloses, an der Luft dicke weisse Nebel verbreitendes Gas von stechendem Geruch, welches unathembar ist, auf die Respirationsorgane sehr nachtheilig einwirkt, und selbst auf der Haut Jucken und Entzündung verursacht. Es röthet Lackmus energisch, ist nicht brennbar und unterhält auch das Verbrennen der Körper nicht.

Liquider Chlorwasserstoff!

Das Chlorwasserstoffgas gehört zu den coërcibeln Gasen, doch bedarf es eines Druckes von 30 — 40 Atmosphären, um dasselbe zu einer farblosen, das Licht stark brechenden Flüssigkeit zu verdichten.

Das Chlorwasserstoffgas ist schwerer wie die atmosphärische Luft, denn sein specifisches Gewicht wurde = 1,2474 gefunden; es ist ferner von allen übrigen bisher abgehandelten Gasen durch seine ausserordentliche Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet. Ein Volumen Wasser löst nämlich bei 0° nicht weniger wie 500 Volumina Chlorwasserstoffgas auf, und die Absorption erfolgt mit so grosser Schnelligkeit, dass in einen mit diesem Gase gefüllten Cylinder, den man mit seiner Mündung unter Wasser bringt, letzteres gerade so wie in einen luftleeren Raum stürzt.

Wässrige Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure

Die Auflösung des Chlorwasserstoffgases in Wasser stellt die sogenannte Salzsäure dar, von der weiter unten noch die Rede sein wird.

Die grosse Löslichkeit des Gases in Wasser ist auch der Grund seines Rauchens an der Luft. Indem nämlich das Gas in der Luft auf Wasserdampf trifft, verbindet es sich mit diesem zu sogenanntem Bläschen-

Digitized by Google

Das Chlorwasserstoffgas wird durch gewisse Metalloxyde und Metalle unter Bildung von Chlormetall zersetzt.

dampf. Der Grund des Rauchens ist daher derselbe, wie bei der rauchenden Schwefel- und Salpetersäure. In vorher getrockneter Luft bildet das Chlorwasserstoffgas keine Nebel. Das Chlorwasserstoffgas wird von gewissen Metalloxyden in der Weise zersetzt, dass der Sauerstoff der Metalloxyde mit dem Wasserstoff des Chlorwasserstoffs Wasser bildet, während das Chlor des letzteren sich mit dem Metall zu einem Chlormetall vereinigt.

Eigenschaften der wässrigen Salzsäure.

Wässrige Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure[1]). Die Auflösung des Chlorwasserstoffgases in Wasser führt den Namen Salzsäure oder Chlorwasserstoffsäure, *Acidum muriaticum*. Dieselbe stellt im reinen Zustande eine farblose, an der Luft rauchende, stechend riechende und sehr sauer schmeckende Flüssigkeit dar, welche ätzend wirkt. Die in der Kälte gesättigte Auflösung des Chlorwasserstoffgases in Wasser zeigt ein specifisches Gewicht von 1,21. Wird dieselbe erwärmt, so entweicht reichlich Chlorwasserstoffgas, wobei der Siedepunkt beständig steigt, bis er 110° C. erreicht hat. Dann bleibt er constant und es destillirt eine Säure über, welche ein specifisches Gewicht von 1,10 zeigt und nun noch 20,2 Proc. Chlorwasserstoffgas enthält. Eine solche Säure raucht nicht an der Luft und es ist sonach das Rauchen eine nur der gesättigten Auflösung zukommende Eigenschaft. Die wässrige Salzsäure, eines der in der Chemie am häufigsten angewandten Reagentien, besitzt alle jene Eigenschaften, die man als für die sogenannten Säuren charakteristische ansieht. Sie schmeckt stark sauer, wirkt ätzend und röthet Lackmus energisch, sie neutralisirt ferner die stärksten Basen vollständig. Die

Neutralisation der Basen durch Salzsäure. Sie erfolgt durch wechselseitige Zersetzung.

Neutralisation aber erfolgt nicht dadurch, dass sich die Chlorwasserstoffsäure mit dem Metalloxyd vereinigt, sondern durch wechselseitige Zersetzung des Metalloxyds, indem sich Wasser und ein Chlormetall bildet. Bezeichnen wir mit M ein beliebiges Metall, so ist der Vorgang in einer Formelgleichung ausgedrückt folgender:

$$MO + ClH = MCl + HO.$$

Versuch, den Gegensatz zu den Sauerstoffsäuren zu lösen.

Bei den sogenannten Sauerstoffsäuren nimmt man dagegen an, dass sich die Säure unzersetzt mit der Base, d. h. dem Metalloxyde, zu einem Salze vereinige. Wir haben weiter oben bereits gesehen, wie man diese fundamentale Differenz in dem inneren Vorgange der Neutralisation der Basen durch Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren als eine Stütze für die Ansicht benutzt hat, alle Sauerstoffsäuren als Wasserstoffsäuren in dem Sinne zu betrachten, dass auch bei den sogenannten Sauerstoffsäuren die Neutralisation der Basen in derselben Art vor sich gehe, wie bei den Wasserstoffsäuren, nämlich durch Ersetzung des Wasserstoffs der Säurehydrate durch das Metall und Bildung von Wasser (vergl. S. 126).

Gegen Metalloxyde verhält sich daher die wässrige Salzsäure gerade so, wie das Chlorwasserstoffgas; es wird ein Chlormetall und Wasser

*) Der Name Salzsäure rührt davon her, weil sie aus Salz, d. h. Kochsalz, gewonnen wird.

gebildet. Dasselbe gilt von dem Verhalten der Säure zu Metallen. Mit den Metallen setzt sich die Chlorwasserstoffsäure in Chlormetall und Wasserstoffgas um. Die Metalle sind daher in Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwickelung löslich, wenn das gebildete Chlormetall löslich ist.

Die Salzsäure ist ein Lösungsmittel für Metalle und andere Stoffe.

Die Salzsäure löst aber nicht bloss Metalle und Metalloxyde auf, sondern sie löst auch viele salzartige Verbindungen als solche auf und ist eines der allgemeinsten Lösungsmittel. Organische Stoffe werden von ihr in ähnlicher Weise geschwärzt, wie von Schwefelsäure, und hiervon, von hineingefallenem Staub, rührt wenigstens zum Theile die gelbe Farbe der käuflichen sogenannten rohen Salzsäure her. Letztere enthält übrigens zuweilen auch Eisen und Selen, welch letzteres sich beim Stehen in Gestalt eines rothen Pulvers absetzt. Mit Superoxyden, wie z. B. mit Mangansuperoxyd, entwickelt die Chlorwasserstoffsäure Chlor, wie bei der Darstellung des Chlors (S. 191) umständlich erörtert ist.

Verunreinigungen der käuflichen.

Vorkommen.

Vorkommen. Chlorwasserstoffgas ist ein Bestandtheil der gasförmigen Auswürflinge der Vulkane, flüssige wässrige Chlorwasserstoffsäure kommt in natürlich nur sehr geringer Menge und in sehr verdünntem Zustande im Magensafte der Thiere vor und spielt hier eine sehr wichtige Rolle bei der Verdauung.

Die Salzsäure ist ein Bestandtheil des Magensaftes.

Darstellung und Bildungsweise.

Darstellung. Chlorwasserstoffsäure bildet sich, wie beim Chlor bereits erwähnt wurde, durch directe Vereinigung der beiden Elemente, im Sonnenlichte mit, im zerstreuten Tageslichte ohne Explosion, durch Verbrennung des Wasserstoffs im Chlorgase, durch Zersetzung organischer und anorganischer Wasserstoffverbindungen durch Chlor, wie z. B. des Wassers, des Terpentinöls; die gewöhnliche Methode um Chlorwasserstoffgas in grösserer Menge darzustellen, besteht darin, dass man Chlornatrium, unser gewöhnliches Kochsalz, mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst. Die Gasentwickelung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, kann aber durch gelindes Erwärmen befördert werden. Das Gas muss, wenn man es als solches erhalten will, über Quecksilber aufgefangen werden. Zur Darstellung der wässrigen Salzsäure leitet man das Gas bis zur Sättigung in Wasser ein. Die wässrige Salzsäure wird übrigens im Grossen fabrikmässig und zwar als Nebenproduct bei der Sodafabrikation etc. gewonnen und in ausserordentlichen Mengen zu sehr geringem Preise in den Handel gebracht. Auch durch Destillation der rohen käuflichen kann man eine reinere Salzsäure gewinnen.

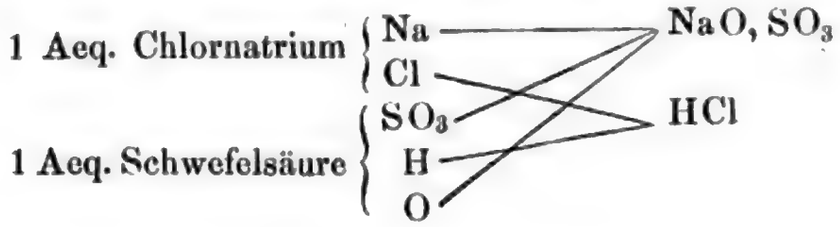
Der Vorgang bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure wird durch folgende Formelgleichung ausgedrückt:

$$NaCl + SO_3, HO = NaO, SO_3 + ClH.$$

Das Hydratwasser der Schwefelsäure wird sonach zersetzt, der Sauerstoff tritt an das Natrium, bildet damit Natriumoxyd, dieses vereinigt sich sogleich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natriumoxyd,

Digitized by Google

während der Wasserstoff des Hydratwassers der Schwefelsäure sich mit dem ebenfalls frei gewordenen Chlor zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt. Die Zersetzung erfolgt sonach nach folgendem Schema:



Volumenverhältnisse.

Volumenverhältnisse

Wenn man gleiche Volumina Chlorgas und Wasserstoffgas mischt und das Gemenge dem zerstreuten Tageslichte aussetzt, so geht die Vereinigung zu Chlorwasserstoffgas ohne Explosion vor sich, und das Volumen des Chlorwasserstoffgases zeigt sich genau so gross, als dasjenige, welches die Gase vor ihrer Vereinigung zeigten. Es findet sonach bei der Vereinigung keine Contraction oder Verdichtung statt. Wenn man ferner Kalium in einem gemessenen Volumen Chlorwasserstoffgas erwärmt, so verbindet sich das Chlor mit dem Kalium, und das Volumen des rückständigen Wasserstoffgases beträgt genau die Hälfte des vorhanden gewesenen Chlorwasserstoffgases. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass 1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoff sich ohne Condensation zu 2 Vol. Chlorwasserstoff vereinigen, oder dass mit anderen Worten das Volumen der Verbindung gleich ist der Summe der Volumina der Bestandtheile; sonach besteht 1 Vol. Chlorwasserstoff 1,2474

aus:	$^1/_2$ Vol. Chlorgas	1,2200
„	$^1/_2$ „ Wasserstoffgas . .	0,0345
	1 Vol. Chlorwasserstoff .	1,2545

eine Zahl, welche mit der gefundenen 1,2474 nahe genug übereinstimmt. Zu demselben Resultate kommt man, wenn man von dem specifischen Gewichte des Chlorwasserstoffgases $^1/_2$ Vol. oder die halbe Dichtigkeit des Wasserstoffs abzieht:

	1 Vol. Chlorwasserstoff . . .	1,2474
minus	$^1/_2$ „ Wassersoff	0,0345
	bleibt . . .	1,2129

eine Zahl, die mit der halben Dichtigkeit des Chlorgases sehr nahe übereinstimmt.

Versuchen wir, aus diesen Daten die procentische Zusammensetzung der Chlorwasserstoffsäure zu berechnen, so haben wir folgende Ansätze:

In 1,2474 Gew.-Thln. Chlorwasserstoff sind 0,0345 Gew.-Thle. Wasserstoff enthalten, wie viel in 100?

In 1,2474 Gew.-Thln. Chlorwasserstoff sind ferner 1,2129 Gew.-Thle. Chlor enthalten, wie viel in 100?

$$1{,}2474 : 0{,}0345 = 100 : x = 2{,}74$$
$$1{,}2474 : 1{,}2129 = 100 : x = 97{,}26$$

100 Gew.-Thle. Chlorwasserstoff enthalten sonach:

Wasserstoff . . .	2,74
Chlor	97,26
	100,00

oder mit 2,74 Wasserstoff vereinigen sich 97,26 Chlor, mit 1 Thl. Wasserstoff vereinigen sich daher 35,46, denn

$$2{,}74 : 97{,}26 = 1 : x = 35{,}46.$$

1 ist aber das Aequivalent des Wasserstoffs und der Ausgangspunkt für die Aequivalente überhaupt, 35,46 oder 35,5 ist daher das Aequivalent des Chlors, und die Formel der Chlorwasserstoffsäure ist:

HCl.

Aequivalentvolumen, nennen wir die Zahl, welche das Volumen ausdrückt, welche ein Aequivalent oder Mischungsgewicht eines Körpers als Gas einnimmt.

Wie wir weiter oben gesehen haben, sind im Wasser auf 1 Gew.-Thl. Wasserstoff 8 Gew.-Thle. Sauerstoff enthalten, oder, was dasselbe ist, das Wasser besteht aus einem Aequivalente Wasserstoff und einem Aequivalente Sauerstoff. Dem Volumen nach aber verbinden sich, wie wir wissen, 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff. 1 Gew.-Thl. Wasserstoff nimmt sonach einen doppelt so grossen Raum ein, wie 8 Gew.-Thle. Sauerstoff, oder, was dasselbe ist, das dem Aequivalentgewichte des Wasserstoffs entsprechende Raumverhältniss wird durch die Zahl 2, jenes des Sauerstoffs durch die Zahl 1 ausgedrückt. Die Zahl, welche das Volumen ausdrückt, welche ein Aequivalent oder Mischungsgewicht eines Körpers als Gas einnimmt, heissen wir das Aequivalentvolumen. Das Aequivalentvolumen des Wasserstoffs ist sonach = 2, jenes des Sauerstoffs = 1. Da nun in der Chlorwasserstoffsäure 1 Aeq. Chlor und 1 Aeq. Wasserstoff enthalten sind, und 1 Aeq. Wasserstoff = 2 Vol. ist, im Chlorwasserstoffgas sich aber gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff ohne Condensation vereinigen, so verbinden sich im Chlorwasserstoff mit 2 Vol. Wasserstoff 2 Vol. Chlor zu 4 Vol. Chlorwasserstoff. Das dem Aequivalent des Chlors: 35,5 Gew.-Thln., entsprechende Volumen ist daher ebenfalls 2: sein Aequivalentvolumen, und das dem Aequivalent der Chlorwasserstoffsäure entsprechende Volumen = 4. Ein Aequivalent Chlorwasserstoffgas, 36,5 Gew.-Thle, enthält daher:

Der Ausgangspunkt für die Aequivalentvolumina ist der Wasserstoff, dessen Aequivalent = 2 Vol. ist.

1 Aeq. H	= 1	= 2 Vol. . . .	0,1384
1 „ Cl	= 35,5	= 2 „ . . .	4,8800
1 Aeq. HCl	= 36,5	= 4 Vol. . . .	5,0184

In ähnlicher Weise und indem man dabei von der Voraussetzung ausgeht, dass, sowie ein Aequivalent stets dasselbe Gewicht repräsentirt, dasselbe stets auch dasselbe Volumen repräsentiren muss, kann man das Aequivalentvolumen in allen Fällen construiren. Beispiele werden dieses klar machen:

Digitized by Google

1 Volumen Schwefelwasserstoffgas enthält, wie wir S. 180 gesehen haben, 1 Vol. H und $^1/_6$ Vol. Schwefeldampf zu 1 Vol. condensirt. Die Formel des Schwefelwasserstoffs ist aber:

HS

d. h. er besteht aus 1 Gew.-Thl. H und 16 S, oder aus je einem Aequivalente. Da nun 1 Aeq. H. = 2 Vol., so sind in einem Aequivalent HS 2 Vol. Wasserstoff = 1 Aeq.-Vol. mit $^1/_3$ Schwefeldampf = 1 Aeq.-Vol. zu 2 Vol. Schwefelwasserstoff = dem Aequivalentvolumen des Schwefelwasserstoffs condensirt.

Ein Volumen Untersalpetersäure enthält (vergl. S. 134) $^1/_2$ Vol. N und 1 Vol. O zu einem Volumen condensirt. 1 Aeq. O ist nach Obigem gleich 1 Vol. Die Formel der Untersalpetersäure ist aber:

NO_4.

Da nun 1 Aeq. O = 1 Vol., so sind 4 Aeq. = 4 Vol. und es sind in 1 Aeq. Untersalpetersäure 2 Vol. N mit 4 Vol. O zu 4 Vol., dem Aequivalentvolumen der Untersalpetersäure, condensirt, und das Aequivalentvolumen des Stickstoffs ist = 2.

Ein Volumen Stickoxydgas besteht aus $^1/_2$ Vol. N und $^1/_2$ Vol. O ohne Condensation. Die Formel des Stickoxydgases ist:

NO_2.

2 Aeq. O sind = 2 Vol. Es vereinigen sich sonach im Stickoxydgase:

1 Aeq.	N	= 14 = 2 Vol. . . .	1,9426
2 „	O	= 16 = 2 „ . . .	2,2112
1 Aeq.	NO_2	= 30 = 4 Vol. . . .	4,1538

Wir haben also:

1 Aeq. H = 2 Vol.
1 „ O = 1 „
1 „ S = $^1/_3$ „
1 „ N = 2 „
u. s. w.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Die wässrige Salzsäure scheint schon den Alchymisten bekannt gewesen zu sein. Priestley entdeckte 1772 das Chlorwasserstoffgas, und H. Davy hewies 1810, dass es aus Chlor und Wasserstoff bestehe.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Chlorwasserstoffgases.

Zur Darstellung des Chlorwasserstoffgases dient der Apparat Fig. 84, der ohne weitere Beschreibung verständlich ist.

Um eine regelmässige Gasentwickelung zu erhalten, ist es sehr zweckmässig geschmolzenes Kochsalz und völlig concentrirte Schwefelsäure anzuwenden, auch hat man auf diese Weise den Vortheil, dass man das Gas möglichst trocken erhält. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Soll das Gas vollkommen rein sein,

Digitized by Google

so muss man die ersten Parthien, die atmosphärische Luft aus dem Apparate enthalten, besonders auffangen, und erst dann die definitive Aufsammlung vornehmen. Ob das Gas rein ist, erkennt man, indem man von Zeit zu Zeit eine Proberöhre mit Gas füllt, und sie hierauf umgekehrt in Wasser senkt. So lange das Gas nicht vollständig von Wasser absorbirt wird, sondern noch etwas Luft übrigbleibt, enthält es noch atmosphärische Luft. Wenn man endlich bei dieser oder einer anderen Gasentwickelung, bei der das Gas über Quecksilber aufgefangen werden muss, ein Sicherheitsrohr in dem Entwickelungsgefässe anbringt, durch welches die Säure eingegossen wird, so muss der aufsteigende Theil desselben (s. Fig. 85) viel länger sein als gewöhnlich, da sonst wegen des starken Gegendruckes des Quecksilbers in der pneumatischen Wanne die eingegossene Säure durch den Gasdruck aus dem Sicherheitsrohr wieder hinausgeworfen wird.

Fig. 84.

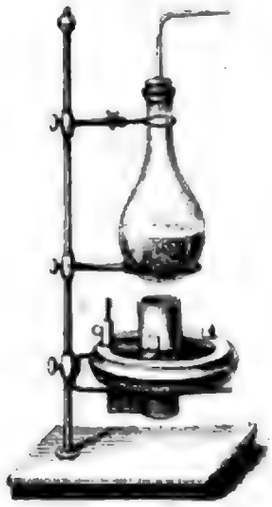
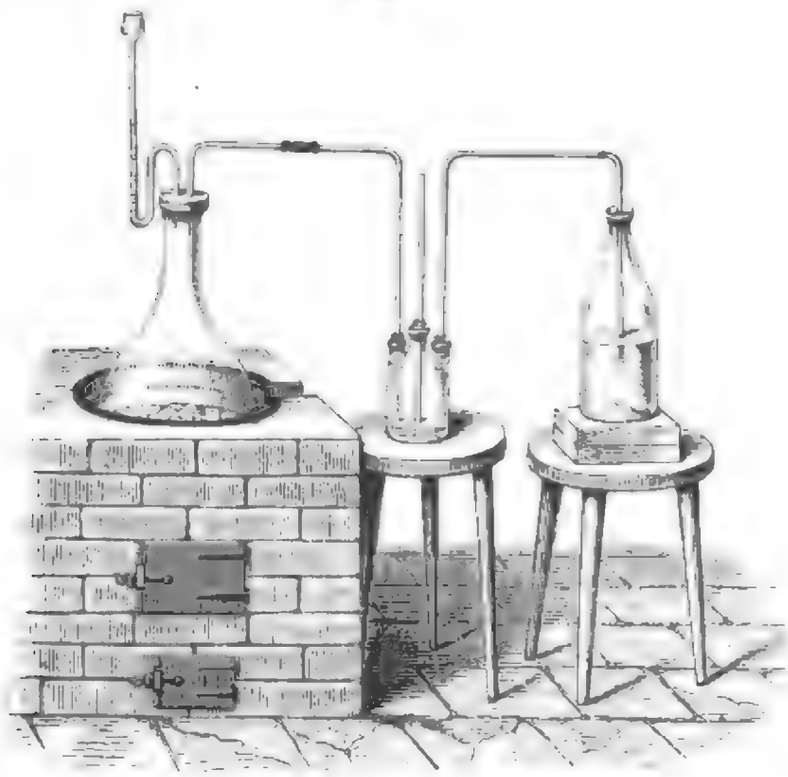


Fig. 85.

Die wässrige Auflösung des Chlorwasserstoffgases wird gewöhnlich im Grossen fabrikmässig dargestellt, und durch Destillation gereinigt. Wollte man sie übrigens im Laboratorium oder in der Vorlesung darstellen, so dient dazu in ersterem zweckmässig der Apparat Fig. 86, und während der Vorlesung zu einem Vorlesungsversuche der Apparat Fig. 87 a. f. S. Darstellung der wässrigen Salzsäure.

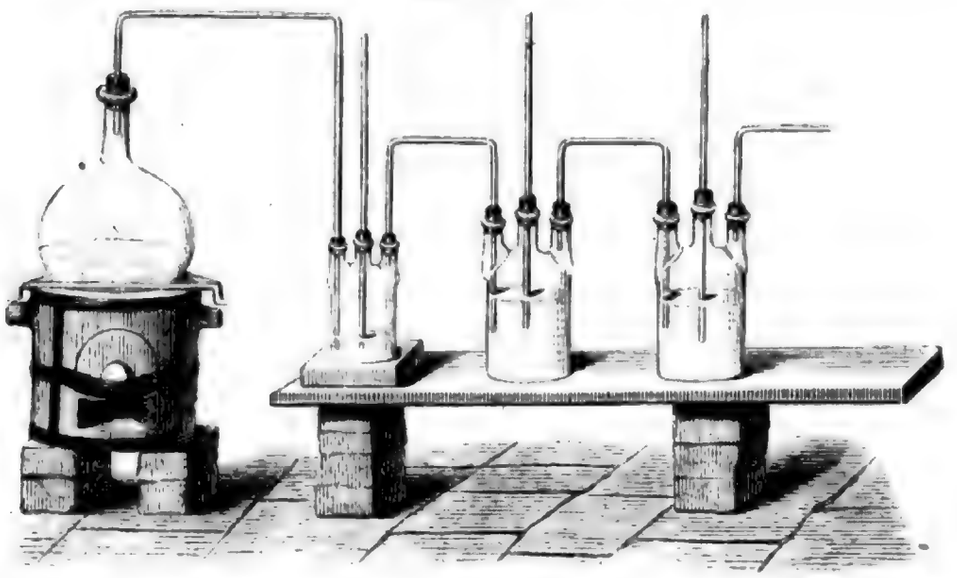
Fig. 86.



Digitized by Google

Man nimmt auf 1 Thl. geschmolzenes Kochsalz 2 Thle. concentrirte Schwefelsäure, der man $^1/_3$ ihres Gewichtes Wasser zugesetzt hat. Die erste Absorptions-

Fig. 87.

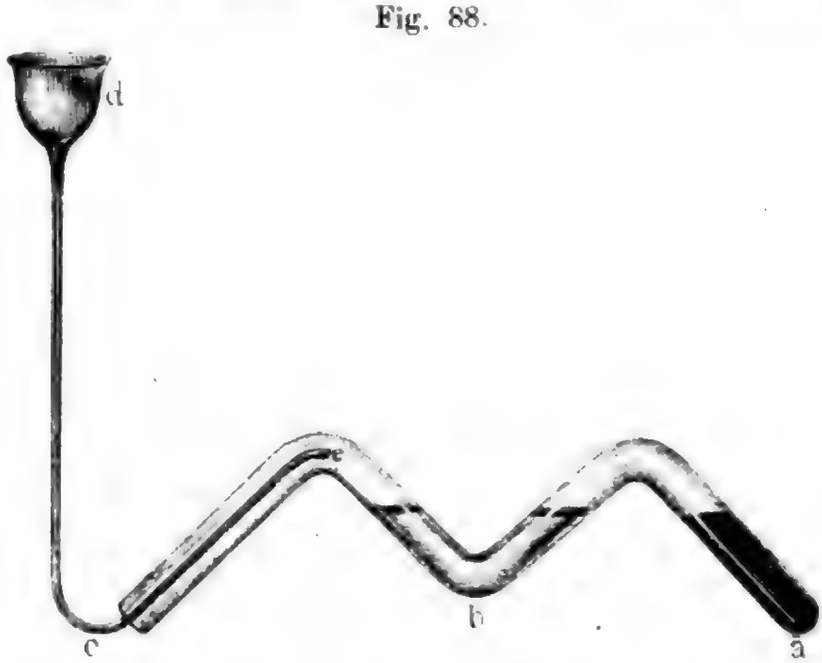


flasche hält die geringen mit übergerissenen Antheile der Schwefelsäure zurück. Wegen der Schwere des Gases und um zu grossen Druck zu vermeiden, brauchen die Gasleitungsröhren in die zu $^2/_3$ mit Wasser gefüllten eigentlichen Absorptionsflaschen nur wenig einzutauchen. Letztere werden, da sie sich stark erhitzen, zweckmässig in kaltes Wasser gestellt. Alle Korkverbindungen müssen gut lutirt oder verkittet werden. Um eine möglichst concentrirte Säure zu gewinnen, schlägt man auf je einen Gewichtstheil angewandten Kochsalzes einen Gewichtstheil destillirtes Wasser vor.

Darstellung des liquiden Chlorwasserstoffs.

Um das Chlorwasserstoffgas liquid zu erhalten, kann man das Fundamentalexperiment H. Davy's, wodurch er die Gase im Allgemeinen zu verdichten suchte, anstellen: Man biegt sich vor der Lampe ein sehr starkes an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr von grosser Stärke im Glase, wie es Fig. 88 zeigt.

Fig. 88.



Durch das offene Ende bringt man gröblich gepulvertes geschmolzenes Kochsalz, so dass es sich bei *a* ansammelt. Man bringt hierauf das Rohr in horizontale Stellung, wie es die Figur veranschaulicht, und giesst mittelst der gebogenen Trichter-

röhre *d* so viel concentrirte Schwefelsäure ein, dass sie die halbe Höhe der den Winkel *b* bildenden Schenkel anfüllt. Man zieht hierauf das Trichterrohr mit der Vorsicht wieder heraus, dass der Schenkel *c c* nicht mit Schwefelsäure beschmutzt wird, und schmilzt das Rohr, ohne es aus seiner Stellung zu verrücken, vor der Lampe bei *c* zu. Ist das zugeschmolzene Ende erkaltet, und wird nun die Röhre so geneigt, dass die Schwefelsäure langsam in den Theil *a* zum Kochsalz fliesst, so entwickelt sich das Gas, welches sich, wenn das Ende *c* in eine Kältemischung getaucht wird, daselbst zu einem farblosen Liquidum durch seinen eigenen Druck verdichtet. Doch sind derartige Versuche nicht ganz ohne Gefahr, indem die Röhren zersprengt werden können.

Experimente mit Chlorwasserstoffgas.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Chlorwasserstoffgases können folgende Experimente dienen:

1. Das Gas verbreitet dicke Nebel an der Luft, 2. brennende Körper verlöschen darin, 3. es röthet im feuchten Zustande Lackmustinctur; 4. es wird vom Wasser mit der grössten Begierde absorbirt. Um diesen schönen Versuch anzustellen, füllt man einen weiten und hohen Glascylinder über Quecksilber mit reinem, vollkommen luftfreiem Chlorwasserstoffgas an, hebt ihn mittelst eines mit Quecksilber gefüllten Schälchens aus der pneumatischen Wanne heraus, und bringt ihn sammt dem Schälchen vorsichtig unter Wasser. Hebt man hierauf den Cylinder schnell in dem Wasser in die Höhe, so stürzt das Wasser in selben wie in einen leeren Raum, und füllt ihn im Augenblicke vollständig an. Die Gewalt ist so bedeutend, dass zuweilen der Cylinder zerschlagen wird: dies geschieht aber nur dann, wenn das Gas vollkommen rein war, eine einzige Luftblase ist hinreichend, die Gewalt des Stosses bedeutend zu schwächen. Jedenfalls ist es gut, um sich vor Verwundung zu schützen, den Cylinder mit einem Tuch zu umwickeln.

Die die Bildung des Chlorwasserstoffs durch directe Vereinigung erläuternden Experimente wurden bereits beim Chlor angegeben.

Königswasser.

Königswasser ist ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure.

Unter Königswasser, *Aqua regia*, versteht man eine Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure in wechselnden Verhältnissen. Ein sehr gewöhnliches Verhältniss ist 1 Thl. Salpetersäure auf 4 Thle. Salzsäure. Das Königswasser besitzt die Eigenschaft, Gold und Platin aufzulösen, welche Metalle der Wirkung der übrigen Säuren widerstehen, und hat seinen Namen eben daher erhalten, weil es nämlich Gold, „den König“ der Metalle, aufzulösen vermag. Diese Mischung verdankt ihre auflösenden Eigenschaften dem durch Erwärmen derselben frei werdenden Chlor, wirkt aber auch als Oxydationsmittel. Wird die Mischung erwärmt, so färbt sie sich gelb und es entwickelt sich ein gelbes Gas, dessen Geruch gleichzeitig an den des Chlors und der Untersalpetersäure erinnert. In der That ist das Gas aus Chlor und Stickoxyd in wechselnden Verhältnissen zusammengesetzt. Wenn ein Metall in Königswasser aufgelöst wird, so lässt sich der Vorgang daher meistens durch folgende Formelgleichung erklären:

Es verdankt seine Wirkung dem freien Chlor.

$$N O_5 + 3\ H Cl = N O_2 + 3\ H O + 3\ Cl.$$

Digitized by Google

Das freie Chlor vereinigt sich mit dem Metall zu einer löslichen Chlorverbindung desselben.

Chloruntersalpetersäure wird daraus beim Erwärmen als Gas ausgetrieben.

Erwärmt man Königswasser und leitet das sich entwickelnde Gas in eine stark abgekühlte Röhre, so verdichtet sich darin eine schon bei — 7° C. siedende rothbraune Flüssigkeit, die aus Chlor und Stickoxyd besteht, nach der Formel NO_2, Cl_2 zusammengesetzt ist, und, weil man sie als Untersalpetersäure betrachten kann, in der 2 Aeq. Sauerstoff durch Chlor vertreten sind, den Namen Chloruntersalpetersäure erhalten hat.

Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

Chlor und Sauerstoff.

Das Chlor verbindet sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen. Alle Oxyde des Chlors sind Säuren. Die genauer gekannten derselben sind folgende:

	Cl	O
ClO = Unterchlorige Säure .	35,5	: 8
ClO_3 = Chlorige Säure . .	35,5	: 24
ClO_4 = Unterchlorsäure . .	35,5	: 32
ClO_5 = Chlorsäure	35,5	: 40
ClO_7 = Ueberchlorsäure . .	35,5	: 56

Keine dieser Verbindungen kann durch directe Vereinigung erzeugt werden und in allen ist die Affinität des Sauerstoffs zum Chlor insofern eine schwache, als sie durch äussere Anlässe unter dem Einfluss der Wärme etc. sehr leicht in ihre Elemente zerfallen, zum Theil unter Explosion.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Säuren des Chlors ist die Chlorsäure, mit deren Beschreibung wir daher beginnen.

Chlorsäure.

Formel ClO_5. Aeq. 75,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 47,00, Sauerstoff 53,00.

Eigenschaften.

Die Chlorsäure stellt, sowie man sie bisher erhielt, eine syrupdicke, sehr saure Flüssigkeit dar von schwach gelblicher Farbe, und ist nahezu geruchlos. Blaues Lackmus wird anfangs dadurch geröthet, dann aber vollständig gebleicht. Giesst man einige Tropfen der concentrirten Säure auf Leinwand oder ein Stück Papier und trocknet dasselbe bei gelinder Wärme, so entzünden sich die benetzt gewesenen Stellen und verbrennen unter Funkensprühen. Wird die Chlorsäure für sich erwärmt, so zerfällt sie in Ueberchlorsäure, die in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und in chlorige Säure, welche entweder als gelbes Gas entweicht oder, bei höherer Temperatur namentlich, noch weiter in Chlor und Sauerstoff

Digitized by Google

zerlegt wird. Der Vorgang wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

$$2\ ClO_5 = ClO_7 + ClO_3.$$

Durch Chlorwasserstoffsäure wird die Chlorsäure in Wasser und Chlorgas zerlegt:

$$ClO_5 + 5\ HCl = Cl_6 + 5\ HO.$$

Die Chlorsäure ist eine wohlcharakterisirte Säure und bildet mit Basen die chlorsauren Salze. Dieselben für sich erhitzt zerfallen in Chlormetalle und Sauerstoffgas, indem sowohl der Sauerstoff der Säure als auch der der Basis entweicht. Hierauf beruht eine vortheilhafte Darstellung des Sauerstoffgases (s. S. 78).

Die chlorsauren Salze verknallen mit brennbaren und organischen Substanzen.

Werden die chlorsauren Salze mit brennbaren Körpern gemengt und erwärmt, oder zusammengerieben, gestossen und geschlagen, wie z. B. mit Kohle, Schwefel, Phosphor, leicht oxydirbaren Metallen, Zucker oder anderen organischen Substanzen, so verbrennen sie dieselben unter heftiger Detonation. Chlorsaure Salze, auf glühende Kohlen geworfen, bewirken glänzende Verbrennung der letzteren, und chlorsaure Salze mit Zucker z. B. gemengt, veranlassen eine glänzende Verbrennung des letzteren, wenn man einen Tropfen Schwefelsäure auf das Gemenge fallen lässt. Chlorsaures Kali mit Schwefel in einer erwärmten Reibschale zusammengerieben, bewirkt peitschenknallähnliche Detonationen. Die Chlorsäure und die chlorsauren Salze sind daher sehr explosive Substanzen und stets mit Vorsicht zu handhaben. Vor Allem muss man sich sorgfältig hüten, chlorsaure Salze mit brennbaren oder organischen Substanzen zusammenzureiben oder zu erwärmen.

Vorsicht bei der Behandlung der chlorsauren Salze.

Darstellung.

Darstellung. Die Darstellung der freien Chlorsäure ist eine sehr umständliche Operation und beruht zunächst auf der Darstellung eines chlorsauren Salzes. Leitet man nämlich Chlorgas in eine Auflösung von Kaliumoxydhydrat = KO, HO, so verwandeln sich $^5/_6$ des Kaliumoxydes in Chlorkalium, während $^1/_6$ in chlorsaures Kaliumoxyd verwandelt wird, welches sich in Krystallen ausscheidet:

$$6\ Cl + 6\ KO, HO = 5\ KCl + KO, ClO_5 + 6\ HO.$$

Aus dem erhaltenen chlorsauren Kaliumoxyd wird die Chlorsäure durch Kieselfluorwasserstoffsäure abgeschieden, und durch Verdunsten unter dem Recipienten der Luftpumpe concentrirt.

Ueberchlorsäure.

Formel ClO_7. Aeq. 91,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 38,77, Sauerstoff 61,23.

Eigenschaften.

Farblose, geruchlose, stark und angenehm sauer schmeckende Flüssigkeit von 1,65 specifischem Gewicht. Siedet erst bei einer Temperatur von 200° C., röthet Lackmus ohne es zu bleichen. Mit der concentrirten

Digitized by Google

Säure getränktes Papier entzündet sich nicht von selbst, wohl aber entzündet der Dampf der kochenden Säure hineingehaltenes Papier. Die Ueberchlorsäure ist überhaupt weit beständiger wie Chlorsäure, und wirkt auf brennbare und organische Substanzen nicht so heftig ein. Auch durch Chlorwasserstoffsäure wird sie nicht zersetzt.

Krystallisirte Ueberchlorsäure.

Durch Destillation mit dem mehrfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure dagegen wird sie zum Theil in Chlorgas und Sauerstoffgas zersetzt, zum Theil aber wird sie in rauchende, farblose, leicht schmelzbare Krystallnadeln verwandelt: krystallisirte Ueberchlorsäure, vielleicht Ueberchlorsäureanhydrid?

Die Ueberchlorsäure ist eine starke Säure und bildet mit Basen die überchlorsauren Salze, die sich im Allgemeinen den chlorsauren ähnlich verhalten.

Darstellung.

Darstellung. Man gewinnt die Ueberchlorsäure durch Destillation des überchlorsauren Kalis mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure, oder in ähnlicher Weise, wie die Chlorsäure, durch Zersetzung des überchlorsauren Kalis durch Kieselfluorwasserstoffsäure. Das überchlorsaure Kali, den Ausgangspunkt für die Gewinnung der Ueberchlorsäure, erhält man durch Schmelzen des chlorsauren Kalis, bis dasselbe bei gleicher Temperatur nicht mehr reichlich Sauerstoff entwickelt. Die geschmolzene Masse ist dann in ein Gemenge von leicht löslichem Chlorkalium und schwerlöslichem überchlorsaurem Kali verwandelt, aus welchem man durch Auflösen und Krystallisirenlassen das überchlorsaure Kali vom Chlorkalium trennt.

Unterchlorige Säure.

Formel Cl O. Aeq. 43,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 81,59, Sauerstoff 18,41.

Eigenschaften.

Die unterchlorige Säure stellt eine dunkelrothe, schon bei + 20° C. siedende Flüssigkeit dar, welche sich bei dieser Temperatur in ein rothgelbes Gas von 2,97 specif. Gewicht verwandelt und dann, um wieder flüssig zu werden, bis unter — 20° C. abgekühlt werden muss.

Sie ist in hohem Grade explosiv.

Das unterchlorigsaure Gas besitzt einen durchdringenden, chlorartigen Geruch und ist so explosiv, dass es schon durch die Wärme der Hand und in Berührung mit Kohle bei gewöhnlicher Temperatur unter Detonation in 1 Volumen Chlorgas und $^1/_2$ Volumen Sauerstoffgas zerfällt. Mit den meisten brennbaren Körpern, wie Phosphor, Schwefel, Selen u. a. m., verpufft es ebenfalls. Im Sonnenlichte erfolgt die Zersetzung in Chlor und Sauerstoff ebenfalls, aber langsam und ohne Explosion. Gepulverte Metalle verbrennen darin zuweilen ebenfalls mit Explosion. Chlorwasserstoffsäure zersetzt sich damit in Chlor und Wasser: Cl O + H Cl = 2 Cl + H O. Organische Körper werden dadurch zerstört.

Digitized by Google

Das unterchlorigsaure Gas ist in Wasser in reichlicher Menge löslich. Die wässrige Lösung der unterchlorigen Säure besitzt eine gelbe Farbe, einen penetranten, dem Chlor etwas ähnlichen Geruch, schmeckt und wirkt ätzend, färbt die Haut braun, und erzeugt bei längerer Einwirkung auf letztere Geschwüre. Sie ist ein ausgezeichnetes Bleichmittel, indem sie organische Materien überhaupt und namentlich auch gefärbte zersetzt. Die sogenannten Bleichsalze verdanken ihr die Bleichkraft. Sie ist ferner ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel. In verdünntem Zustande lässt sie sich unzersetzt destilliren, in concentrirterem dagegen wird sie schon im Dunkeln, schneller im Sonnenlichte von selbst in Chlor und Chlorsäure oder chlorige Säure zersetzt. Wässrige unterchlorige Säure und Salzsäure sehr kalt gemischt, geben zur Bildung von festem Chlorhydrat Veranlassung. Die unterchlorigsauren Salze finden wegen ihrer eminenten Bleichkraft eine ausgedehnte technische Anwendung.

Wässrige unterchlorige Säure wirkt energisch bleichend, und ist das wirksame Princip der sogenannten Bleichsalze.

Darstellung. Die liquide unterchlorige Säure erhält man durch Einwirkung von Chlorgas auf Quecksilberoxyd bei niederer Temperatur und Verdichtung des entweichenden unterchlorigsauren Gases durch starke Abkühlung mittelst einer Kältemischung. Die Einwirkung wird durch nachstehende Formelgleichung veranschaulicht:

Darstellung.

$$2\,HgO + 3\,Cl = Hg_2Cl + 2\,ClO.$$

Die wässrige unterchlorige Säure erhält man am einfachsten, indem man gepulvertes, in etwas Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche bringt und schüttelt. Es bildet sich wie oben Quecksilberchlorür und unterchlorige Säure, die sich im Wasser auflöst, und durch Filtration von dem unlöslichen Quecksilberchlorür getrennt wird. Die unterchlorigsauren Salze werden durch Einwirkung von Chlorgas auf die entsprechenden Basen bei Gegenwart von Wasser erhalten.

Chlorige Säure.

Formel ClO_3. Aeq. 59,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 59,63, Sauerstoff 40,37.

Die chlorige Säure ist ein tief grüngelbes Gas von heftigem, chlorähnlichem Geruch und sehr nachtheiliger Einwirkung auf die Respirationsorgane. Sie entfärbt Lackmuspapier und Indigolösung, wirkt daher bleichend, ist schwerer wie atmosphärische Luft, indem ihr specifisches Gewicht gleich 2,646 gefunden wurde, und ist in hohem Grade explosiv. Bis auf etwa 57°C. erwärmt, zerfällt sie unter Explosion in Chlor- und Sauerstoffgas. Mit brennbaren Körpern, überhaupt mit den meisten Metalloiden, namentlich mit Tellur und Arsen, explodirt sie ebenfalls. Von Quecksilber wird das Gas der chlorigen Säure absorbirt. Wasser

Eigenschaften.

Sie ist ebenfalls sehr explosiv.

Digitized by Google

löst davon sein fünf- bis sechsfaches Volumen auf; die wässrige Auflösung schmeckt und wirkt ätzend, besitzt eine grüngelbe Farbe, und wirkt energisch auf viele Metalle ein, die sie zum Theil in Chlorverbindungen, zum Theil in Oxyde verwandelt.

Das Gas der chlorigen Säure ist bisher noch nicht verdichtet worden. Mit Basen bildet sie die chlorigsauren Salze.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält die chlorige Säure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf chlorsaures Kali, leichter noch durch sehr gelindes Erwärmen eines Gemenges von chlorsaurem Kali, arseniger Säure und verdünnter Schwefelsäure. Die arsenige Säure oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure zu Arseniksäure, und die entstandene salpetrige Säure reducirt die Chlorsäure zu chloriger Säure. Die Wirkung der salpetrigen Säure auf die Chlorsäure wird ausgedrückt durch die Formelgleichung:

$$NO_3 + ClO_5 = NO_5 + ClO_3.$$

Volumenverhältnisse der chlorigen und unterchlorigen Säure.

Volumenverhältnisse.

Aus der Analyse der unterchlorigen Säure ergibt sich, dass 1 Volumen unterchlorigsaures Gas besteht aus

1 Vol. Chlorgas	2,4400
$^1/_2$ „ Sauerstoffgas . . .	0,5528
1 Vol. Unterchlorige Säure	2,9928

eine Zahl, die mit der durch den Versuch gefundenen: 2,977, übereinstimmt.

Da aber, wie wir gesehen haben, das Aequivalentvolumen des Chlors = 2 Volumina ist, und die Formel der Unterchlorigsäure ClO, so sind in einem Aequivalent unterchloriger Säure 2 Vol. Chlor mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol., dem Aequivalentvolumen der unterchlorigen Säure, verdichtet.

Das specifische Gewicht der chlorigen Säure wurde = 2,646 gefunden. Die Formel ist ClO_3. Da nun das Aequivalentvolumen des Chlors = 2 Vol., das des Sauerstoffs = 1 Vol. ist, so wären in der chlorigen Säure

2 Vol. Chlorgas	4,8800
3 „ Sauerstoffgas . . .	3,3168
zu 3 Vol. Chloriger Säure . .	8,1968

verdichtet, und 1 Volumen chlorige Säure würde

$$\frac{8,1968}{3} \quad 2,702 \text{ wiegen.}$$

Die gefundene Zahl 2,646 entfernt sich davon nicht sehr.

Digitized by Google

Unterchlorsäure.

Formel ClO_4. Aeq. 67,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 52,56, Sauerstoff 47,44.

Eigenschaften.

Gelbrothe, bei + 20° C. bereits siedende Flüssigkeit, sich in ein schweres, dunkelgelbes Gas von eigenthümlichem, chlorartigem Geruch verwandelnd. Das Unterchlorsäuregas explodirt bereits bei gelinder Erwärmung (bis auf etwa 60° C.) unter Feuererscheinung, wobei 1 Vol. des Gases in 1 Vol. Sauerstoff- und $^1/_2$ Vol. Chlorgas zerfällt. Auch im flüssigen Zustande explodirt die Unterchlorsäure, namentlich bei Gegenwart organischer Stoffe, mit grosser Gewalt. Im Sonnenlichte zerfällt das Unterchlorsäuregas allmählich in seine beiden Bestandtheile. Wasser absorbirt davon sein 20faches Volumen. Auch von Quecksilber wird es absorbirt. Auf oxydirbare Körper, wie Schwefel, Phosphor, wirkt die Unterchlorsäure sehr heftig ein und detonirt mit denselben.

Ebenfalls sehr explosiv.

Bildet keine eigenthümlichen Salze und ist wahrscheinlich eine Verbindung von chloriger Säure mit Chlorsäure.

Die Unterchlorsäure bildet ganz ähnlich der Untersalpetersäure keine eigenthümlichen Salze. Wird sie mit Basen zusammengebracht, so zerfällt sie in ein chlorsaures und ein chlorigsaures Salz. Die Unterchlorsäure könnte daher als eine Verbindung von chloriger Säure mit Chlorsäure betrachtet werden:

$$2\,ClO_4 = ClO_3 + ClO_5,$$

sowie die Untersalpetersäure als eine Verbindung von Salpetersäure mit salpetriger Säure betrachtet wird.

Darstellung.

Darstellung. Die Unterchlorsäure wird durch vorsichtiges Erwärmen von chlorsaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure erhalten. Diese Operation ist aber sehr gefährlich, da durch Explosion der gebildeten Unterchlorsäure leicht der ganze Apparat zerschmettert werden kann.

Geschichtliches.

Geschichtliches zu den Sauerstoffverbindungen des Chlors. Die unterchlorige Säure wurde von Balard 1834 entdeckt, die chlorige Säure zuerst von Millon in der jüngsten Zeit dargestellt. Die Unterchlorsäure wurde gleichzeitig, 1814, von H. Davy und Graf Stadion aufgefunden. Die Chlorsäure war schon Berthollet bekannt, jedoch nur in Verbindung mit Basen, erst 1814 gelang es Gay-Lussac, aus den Salzen derselben die freie Säure abzuscheiden und ihre Zusammensetzung festzustellen. Die Ueberchlorsäure wurde 1815 von Graf Stadion entdeckt, aber vorzüglich von Serullas genauer untersucht.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung der Chlorsäure.

Zur Darstellung der Chlorsäure versetzt man eine Auflösung von chlorsaurem Kali mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure; dadurch wird alles Kali als Fluorkieselkalium gefällt, die Chlorsäure und überschüssige Kieselfluorwasserstoffsäure bleiben in Lösung. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit Barytwasser, indem man

Digitized by Google

letzteres bis zur alkalischen Reaction zusetzt, wobei abermals ein Niederschlag entsteht, indem die noch in Lösung vorhandene Kieselfluorwasserstoffsäure als unlösliches Kieselfluorbaryum abgeschieden wird, während der gebildete chlorsaure Baryt in Lösung bleibt. Man filtrirt und verdampft das Filtrat bis zum Auskrystallisiren des chlorsauren Baryts. Letzteren löst man wieder in Wasser auf, und versetzt die wässrige Lösung so lange vorsichtig mit Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Hierauf filtrirt man den gefällten schwefelsauren Baryt ab, und concentrirt die Auflösung der reinen Chlorsäure unter dem Recipienten der Luftpumpe bis zur Syrupsconsistenz.

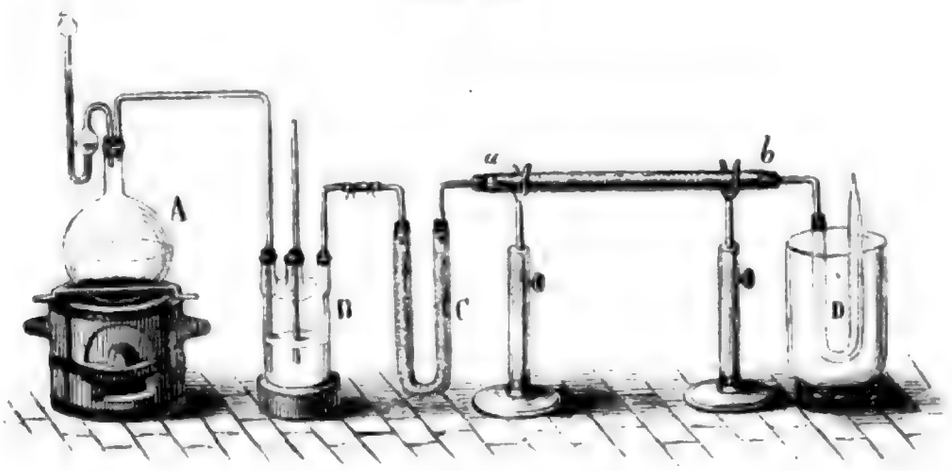
Darstellung der Ueberchlorsäure,

In gleicher Weise wird aus dem überchlorsauren Kali die Ueberchlorsäure erhalten. Dieselbe kann aber in der Wärme concentrirt werden, da sie viel beständiger ist, wie die vorige. Oder man übergiesst in einer Retorte 10 Thle überchlorsaures Kali mit 20 Thln. reiner Schwefelsäure, die mit $^1/_{10}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt ist, und legt ohne Lutum eine Vorlage an, die gut abgekühlt wird, und erhitzt. Man hält die Temperatur der Retorte stets so, dass der Inhalt derselben nicht ins Sieden kommt, wo möglich erhält man sie bei etwa 140° C. (in einem Oelbade). Das Destillat: Ueberchlorsäure, durch Chlor und Schwefelsäure verunreinigt, wird mit schwefelsaurem Silberoxyd ausgefällt, vom Chlorsilber abfiltrirt, mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt geschüttelt, abermals filtrirt, und aus dem Oelbade destillirt. Man hält dabei die Temperatur unter 140° C., wobei fast nur Wasser übergeht, wechselt dann die Vorlage, und destillirt die concentrirte Säure ab.

der liquiden unterchlorigen Säure.

Zur Darstellung der liquiden unterchlorigen Säure dient der Apparat Fig. 89.

Fig. 89.



Man füllt die Röhre *ab* mit gelbem Quecksilberoxyd, das zuvor auf 300—400° C. erhitzt wurde, und lässt, nachdem man an das Rohr *ab* ein U-förmiges in einer Kältemischung stehendes Verdichtungsrohr *D* angefügt, und das Rohr *ab* selbst mit Eis umgeben hat, einen langsamen Strom von Chlorgas durchstreichen. In *D* sammelt sich die liquide unterchlorige Säure an, aber nur, wenn jede Temperaturerhöhung aufs sorgfältigste vermieden wird, da sich sonst die unterchlorige Säure vollständig zersetzen würde. *A* ist das Chlorentwickelungsgefäss, *B* eine Waschflasche, *C* ein Chlorcalciumrohr.

Der einfachsten Methode der Darstellung der wässrigen unterchlorigen Säure wurde bereits im Texte Erwähnung gethan. Eine weitere Erläuterung erscheint unnöthig.

Darstellung der chlorigen Säure.

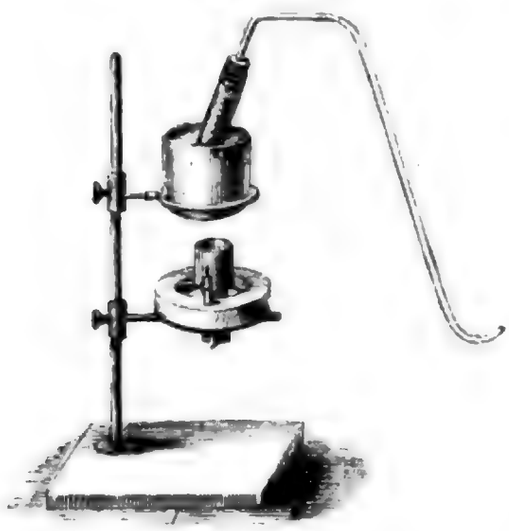
Die bequemste Methode der Darstellung der chlorigen Säure ist folgende: Man rührt 15 Thle. gepulverte arsenige Säure und 20 Thle. gepulvertes chlorsaures Kali, vorher innig gemengt, mit Wasser zu einem Brei an, übergiesst diesen mit

einem Gemisch von 60 Thln. chemisch reiner Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. und 20 Thln. Wasser, gibt das Gemenge in einen Glaskolben, welcher damit bis zum Halse angefüllt werden muss, und befestigt an selben ein Gasleitungsrohr, welches man auf den Boden trockener Flaschen, oder zur Absorption in Wasser leitet. Man erwärmt den Kolben im Wasserbade, die Temperatur darf aber 45 bis 50° C. nie übersteigen. Die Reaction ist beendigt, wenn der Inhalt des Kolbens sich entfärbt. Gut ist es, den Apparat, um sich vor den Wirkungen einer etwa stattfindenden Explosion zu schützen, mit einem doppelt zusammengelegten Tuche zu bedecken. Doch ist, wenn man genau wie angegeben arbeitet, kaum etwas zu befürchten.

Darstellung der Unterchlorsäure.

Auch die Gewinnung der Unterchlorsäure verlangt grosse Vorsicht. Der Apparat Fig. 90 dient zur Darstellung dieser Verbindung. Man bringt geschmolzenes und gröblich zerstossenes chlorsaures Kali in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, giesst concentrirte Schwefelsäure darauf, und fügt ein Gasleitungsrohr an, welches man bis auf den Boden einer gut ausgetrockneten kleinen Flasche gehen lässt. Die Röhre wird hierauf im Wasserbade langsam mit der Vorsicht erwärmt, dass die Mischung in der Röhre über das Niveau des Wassers im Wasserbade reicht, weil sonst das Gas explodiren könnte. Dadurch, dass man die Flasche in eine Kältemischung bringt, verdichtet man das Unterchlorsäuregas. Nach Jacquelain erhält man ganz ohne Gefahr Unterchlorsäuregas, indem man in einen Kolben mit geradem und langem Halse 80 Grm. chlorsaures Kali bringt, und ein Gemisch aus gleichen Raumtheilen reiner Schwefelsäure und Wasser darauf giesst, so dass der Kolben bis zur Hälfte seines Halses gefüllt ist. Man erwärmt im Wasserbade bis 70° C., und leitet das Gas, um es zu trocknen, durch Chlorcalciumröhren, und von da entweder in kleine Flaschen oder in Wasser, wobei es aber theilweise zersetzt wird.

Fig. 90.



Es mag hier ein- für allemal bemerkt sein, dass es minder Geübten dringend abzurathen ist, sich mit der Darstellung der Sauerstoffverbindungen des Chlors, welche explosiver Natur sind, zu befassen, da nur mit der Ausführung chemischer Operationen Vertraute jene Sicherheit und jene Umsicht in der Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmassregeln besitzen werden, welche allein Abwendung aller Gefahr zu gewährleisten im Stande ist.

Experimente zur Erläuterung der heftigen und detonirenden Wirkungen der Sauerstoffverbindungen des Chlors.

Der heftigen explosiven Wirkungen halber ist es auch nicht rathsam, mit diesen Verbindungen viel zu experimentiren, und dürften folgende Experimente zur Erläuterung dieser Wirkungen genügen:

1. Man reibt einige Gran chlorsaures Kali mit Schwefelblumen in einer Reibschale tüchtig zusammen, es erfolgen peitschenknallähnliche Explosionen, die aber bei zu grosser Menge der Substanzen leicht so heftig sein können, dass die Reibschale zertrümmert wird. Soll das Experiment gelingen, so müssen Reibschale und die Ingredienzen trocken sein, und die Reibschale muss einen unglasirten Boden besitzen. 2. Man bringt einige Kryställchen von chlorsaurem Kali mit etwas Schwefel vermengt auf eine harte Unterlage: einen Amboss, oder einen verkehrt gestellten Metallmörser, und schlägt mit dem Hammer darauf, wobei ebenfalls ein starker Knall erfolgt. 3. Man mengt gepulvertes chlorsaures Kali mit Schwefelblumen und fein gepulverter Holzkohle, wobei man sehr vorsichtig zu Werke gehen muss, damit durch

Digitized by Google

die Reibung keine Explosion stattfindet, und nähert dem in ein Schälchen gebrachten Gemenge eine Flamme: es erfolgt eine glänzende Verbrennung; 4. eine solche erfolgt auch, wenn man einige Gran zerriebenes chlorsaures Kali mit etwas Zucker mengt, wenn man sehr vorsichtig sein will, durch blosses Zerrühren mit dem Finger oder einer Federfahne auf Papier, das Gemenge in ein Schälchen bringt, und nun einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure von einem Glasstabe auf das Gemisch fallen lässt. 5. Man schüttet etwa 2 Drachmen krystallisirtes chlorsaures Kali in ein tiefes, mit Wasser angefülltes Glas, wirft dann einige Stückchen Phosphor zum Salze, und lässt hierauf aus einer Pipette oder einer Trichterröhre mit enger Ausflussöffnung concentrirte Schwefelsäure zu dem Salze fliessen. Fig. 91.

Fig. 91.

Unter leichten Erschütterungen entwickelt sich ein grüngelbes Gas, welches sich im Wasser sogleich auflöst, und welches in dem Momente seiner Entwickelung den Phosphor entzündet, der daher unter Wasser mit glänzendem Lichte verbrennt. — In diesem und dem vorhergehenden Versuche ist es die durch die Schwefelsäure aus dem chlorsauren Kali entwickelte Unterchlorsäure, die hier den Phosphor, und dort den Zucker verbrennt. 6. Uebergiesst man trockenes chlorsaures Kali in einer Proberöhre mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich unter sehr heftiger Einwirkung ein gelbes Gas, welches Unterchlorsäure ist, die häufig von selbst explodirt. Dieser Versuch erfordert aber sehr grosse Vorsicht, da die Schwefelsäure dabei leicht herausgeschleudert wird.

Chlor und Stickstoff.

Chlor und Stickstoff.

Chlorstickstoff.

Formel NCl_3. Aeq. 49,5. Procentische Zusammensetzung: Stickstoff 11,6, Chlor 88,4. Specif. Gewicht 1,653 (Wasser = 1).

Eigenschaften.

Schwere, ölige, orangegelbe Flüssigkeit von 1,653 specif. Gewicht, von Augen und Nase reizendem und angreifendem Geruch. Unlöslich in Wasser. Kann bei + 70° C. unzersetzt destillirt werden, bis auf etwa + 96° C. aber erwärmt, mit furchtbarem Knall, und selbst gusseiserne Gefässe zerschmetternd, explodirend, indem sie dabei in ihre Bestandtheile zerfällt. Diese gefährlichste aller Verbindungen wird überhaupt durch die verschiedensten und unbedeutendsten Veranlassungen unter heftiger Explosion zersetzt, ja zuweilen sogar von selbst, ohne äussere nachweisbare Veranlassung. Die Körper, die durch blosse Berührung die Explosion des Chlorstickstoffs zur Folge haben, sind vorzugsweise Phosphor und sauerstofffreie Phosphorverbindungen, Selen, Arsen, Kali, Ammoniak, Palmöl, Fischthran, Baumöl, fette Oele, Terpentinöl, Cautschouk. Unter Wasser längere Zeit aufbewahrt, zersetzt sich der Chlorstickstoff allmählich und ohne Explosion in salpetrige Säure und Chlorwasserstoffsäure.

Der explosivste aller Körper.

Digitized by Google

Darstellung. Der Chlorstickstoff bildet sich nicht direct, durch unmittelbare Vereinigung seiner Bestandtheile, sondern durch Einwirkung von Chlor auf die Wasserstoffverbindung des Stickstoffs, die wir Ammoniak nennen. Ueberall da, wo Chlor in eine Flüssigkeit geleitet wird, welche Ammoniak oder ein Ammoniaksalz enthält, kann sich Chlorstickstoff bilden, ein Umstand, der nie ausser Acht gelassen werden darf und namentlich bei der Bereitung des Stickstoffs aus Chlor und Ammoniak wohl ins Auge zu fassen ist (vgl. S. 123). Damit sich übrigens aus Chlor und Ammoniak Chlorstickstoff bilden kann, müssen auf 1 Aeq. Ammoniak nicht weniger wie 6 Aeq. Chlor einwirken, denn: Darstellung.

$$N H_3 + 6 Cl = 3 H Cl + N Cl_3.$$

Der Chlorstickstoff wird durch Einleiten von Chlorgas in eine bis auf etwa 30° C. erwärmte Lösung von Salmiak (chlorwasserstoffsaures Ammoniak) dargestellt:

$$N H_3, Cl H + 6 Cl = 4 H Cl + N Cl_3.$$

Chlor und Schwefel.

Chlor und Schwefel verbinden sich mit einander in mehreren Verhältnissen, und zwar auf directem Wege durch unmittelbare Vereinigung. Die wichtigsten dieser Verbindungen sind: Chlor und Schwefel.

		Cl	S
$Cl S_2$	= Schwefelchlorür . .	35,5	: 32
$Cl S$	= Schwefelchlorid . .	35,5	: 16.

Beide sind Flüssigkeiten und entstehen durch directe Einwirkung von Chlorgas auf Schwefel. Die erste bei überschüssig vorhandenem Schwefel, die zweite, wenn Chlor vorherrscht.

Schwefelchlorür.

Formel $Cl S_2$. Aeq. 67,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 52,6, Schwefel 47,4.

Rothgelbe, an der Luft heftig rauchende und höchst unangenehm erstickend riechende Flüssigkeit von 1,687 specif. Gewicht. Bei 138° C. siedend und sich in ein Gas verwandelnd, dessen Dichtigkeit = 4,668 gefunden wurde. Schmeckt sauer, heiss und bitter, sinkt in Wasser zu Boden, zersetzt sich aber damit allmählich; sehr gutes Lösungsmittel für Schwefel, von dem es bei gewöhnlicher Temperatur 67 Procent aufnimmt. Eigenschaften.

Findet gegenwärtig eine ausgedehnte Anwendung zum Vulkanisiren des Cautschouks.

Schwefelchlorid.

Formel ClS. Aeq. 51,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 68,91, Schwefel 31,09.

Dunkelrothe, ununterbrochen Chlorgas ausstossende Flüssigkeit von 1,625 specif. Gewicht und starkem, unangenehmem Geruch, bei 64° C. siedend und sich in einen Dampf von 3,549 specif. Gewicht verwandelnd. Das Licht scheint auf diese Verbindung zerlegend einzuwirken.

Man erhält das Schwefelchlorid durch Behandlung von Schwefelchlorür mit Chlorgas.

Volumenverhältnisse.

Ein Volumen Schwefelchlorürgas: 4,668, besteht aus:

1/3 Vol. Schwefeldampf . . .	2,218
1 „ Chlor	2,440
1 Vol. ClS_2	4,658

Ein Volumen Schwefelchlorid: 3,549, besteht aus:

1/6 Vol. Schwefeldampf . . .	1,109
1 „ Chlor.	2440
1 Vol. ClS	3,549

Das Aequivalentvolumen des Chlors ist = 2, jenes des Schwefels 1/3 Volumen; da nun die Formel des Schwefelchlorürs ClS_2, und jene des Schwefelchlorids ClS ist, so enthält 1 Aequivalent ClS_2:

2/3 Vol. Schwefeldampf . . .	4,436
2 „ Chlorgas	4,880
2 Volumina = Aequivalentvolumen	9,316

Ein Aequivalent ClS enthält:

1/3 Vol. Schwefeldampf . . .	2,218
2 „ Chlorgas	4,880
2 Volumina = Aequivalentvolumen	7,098

Chlor und Selen.

Chlor und Selen.

Mit Selen bildet das Chlor ganz ähnliche Verbindungen, wie mit Schwefel. Bis jetzt sind zwei bekannt, das Selenchlorür: $ClSe_2$, und ein Selensuperchlorür: Cl_2Se. Sie verhalten sich im Allgemeinen ähnlich den Schwefelverbindungen.

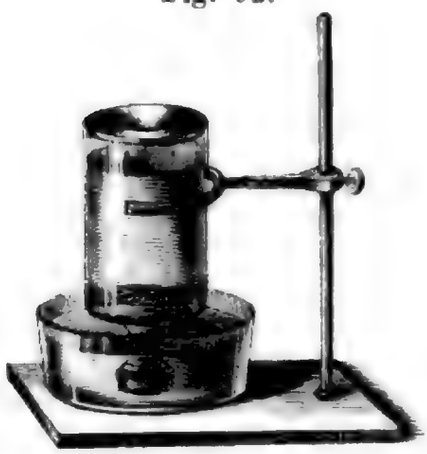
Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Chlorstickstoffs.

Um Chlorstickstoff darzustellen, füllt man eine Glasglocke mit einer nicht ganz gesättigten Lösung von reinem Salmiak an, stülpt sie hierauf in eine mit derselben Flüssigkeit gefüllte Schale um, und leitet hierauf in die Glocke einen langsamen Strom von Chlorgas. Die Flüssigkeit färbt sich bald gelblich, und es bilden sich ölige Tropfen, die zu Boden sinken: Chlorstickstoff. Noch sicherer ist folgende Methode:

Man löst eine Unze reinen, namentlich von brenzlichem Oele freien Salmiaks in wenig siedendem Wasser auf, filtrirt die Lösung, und verdünnt sie mit destillirtem Wasser bis zu 3 Pfund. In diese auf 32° C. erwärmte, in eine Schale gegossene Lösung wird eine mit Chlorgas gefüllte Zweipfund-Flasche umgekehrt hineingestellt, indem man den Hals der Flasche durch den Ring eines Stativs steckt; hierauf stellt man unter den Hals der Flasche, und in die grössere Schale ein kleines Schälchen von Blei. Das Chlorgas wird absorbirt, und es bildet sich Chlorstickstoff, der in grossen Tropfen zu Boden sinkt, und sich im Bleischälchen ansammelt. Hat sich eine kleine Menge davon angesammelt, so nimmt man das Bleischälchen weg, ohne an die Flasche zu stossen. Findet nämlich eine Explosion in dem Bleischälchen statt, so wird letzteres gewöhnlich nur ausgebogen, während Glas etc. zertrümmert würde. Fig. 92.

Fig. 92.



Niemand möge versuchen, Chlorstickstoff darzustellen, der nicht im Besitze eines wohleingerichteten Laboratoriums und derjenigen Apparate ist, durch die man sich vor den Wirkungen einer Explosion schützen kann. Die unabweislichen Vorsichtsmassregeln sind folgende: Man umgebe den ganzen Apparat mit einem Draht- oder Pappschirme, nähere sich demselben nur das Gesicht mit einer Maske, und die Hände mit dicken Handschuhen bedeckt. Man hüte sich die Flasche, um das Herabfallen der Tropfen zu beschleunigen, zu bewegen, denn dies ist eine der häufigsten Veranlassungen der Explosion, und nehme endlich alles Experimentiren damit nur durch Masken wohlgeschützt, und in geeigneten Räumen vor.

Die Eigenschaft des Chlorstickstoffs, sich unter Wasser allmählich zu zersetzen, gibt ein Mittel an die Hand, um sich vor den Wirkungen desselben, wenn sich derselbe bei einer chemischen Operation zufällig gebildet haben sollte, zu schützen. Man verschliesst nämlich in einem solchen Falle das Zimmer, in welchem sich der Apparat befindet, und betritt es erst wieder nach einigen Tagen.

Experimente mit Chlorstickstoff.

Das einfachste und wenigst gefährliche Experiment, um von der Kraft der Explosion des Chlorstickstoffs einen Begriff zu geben, besteht darin, einen Tropfen davon von etwas Löschpapier aufsaugen zu lassen, und dieses dann schnell einer Flamme zu nähern, wobei ein stärkerer Knall wie der eines Büchsenschusses erfolgt.

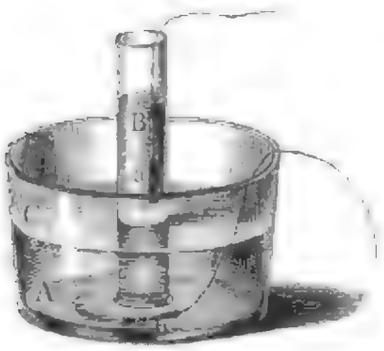
Um die gewaltsamen Wirkungen desselben zu zeigen, legt man auf eine sorgfältig gereinigte Theetasse etwas mit Wasser bedeckten Chlorstickstoff, stellt die Tasse auf ein loses Brett auf den Boden, und bringt hierauf den Chlorstickstoff dadurch zum Explodiren, dass man ihn mit einem heissen Eisen oder einem in Baumöl getauchten Stocke berührt. Das Wasser wird umhergeschleudert, und die Tasse tief in das Brett geschlagen.

Digitized by Google

Darstellung des Chlorstickstoffs.

Auf ganz gefahrlose Weise erläutert man in nachstehender Weise die Bildung und Eigenschaften des Chlorstickstoffs, Fig. 93.

Fig. 93.

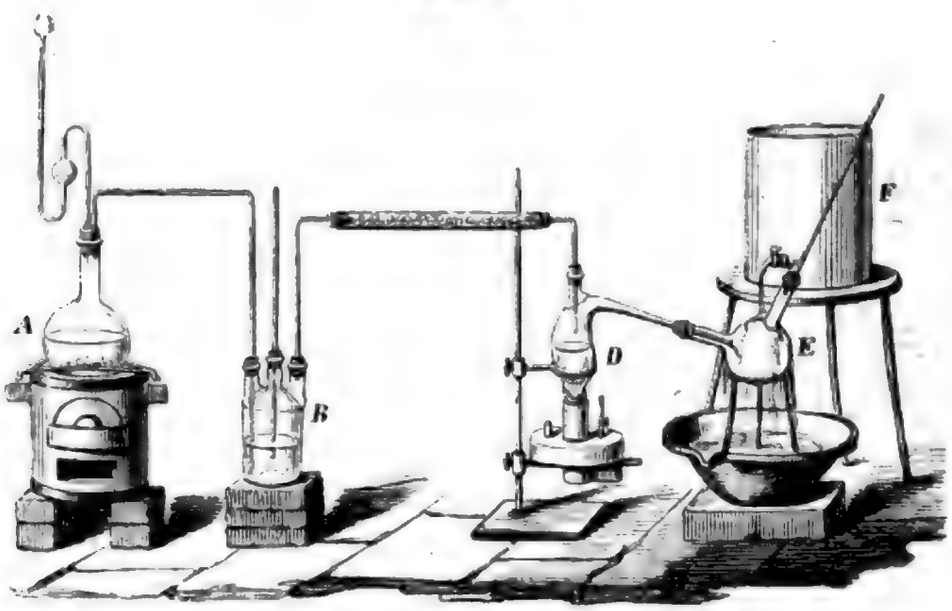


Die etwa ein Pfund Wasser haltende Glasschale *A* füllt man mit einer bei 28° C. gesättigten Salmiaklösung, und stellt den unten mit Blase verschlossenen, oben offenen, ebenfalls mit Salmiaklösung gefüllten Glascylinder *B* hinein. Man giesst dann auf die Salmiaksolution in der Glasschale eine etwa liniendicke Schicht von Terpentinöl, und senkt den in einen Platinblechstreifen *a* von etwa ½—1 Zoll Länge endigenden negativen Pol einer aus etwa sechs Elementen bestehenden kräftigen Batterie in die Salmiaklösung im Cylinder *B*, während der ebenso beschaffene positive Pol *b*, 1 — 2 Zoll unterhalb der Thierblase, und in schräger Lage in die Glasschale eingebracht wird. Sowie die Kette geschlossen ist, entwickeln sich am Pole *b* kleine gelbliche Tröpfchen von Chlorstickstoff, die zum Theil an das Niveau der Salmiaklösung emporsteigen und sich sogleich wie sie mit dem Terpentinöl in Berührung kommen, unter schwacher Verpuffung zersetzen, so dass man Entstehung wie Zersetzung des Chlorstickstoffs auf diese Weise erläutern kann.

Darstellung des Chlorschwefels.

Zur Darstellung des Schwefelchlorürs dient der Apparat Fig. 94.

Fig. 94.



In dem Kolben *A* entwickelt man Chlorgas, welches in der Flasche *B* gewaschen und in der Chlorcalciumröhre getrocknet wird. Die Retrorte *D*, in welcher sich gereinigte Schwefelblumen befinden, ist mit der durch kaltes Wasser abgekühlten Vorlage *E* verbunden. Das langsam entwickelte Chlorgas wird fast bis auf die Oberfläche des durch eine untergestellte Lampe erhitzten Schwefels geleitet, wobei sich allmählich Schwefelchlorür bildet, welches in die Vorlage überdestillirt. Man setzt die Operation fort, bis beinahe aller Schwefel verschwunden ist. Der durch aufgelösten Schwefel verunreinigte in der Vorlage angesammelte Chlorschwefel wird durch eine Destillation für sich gereinigt.

Derselbe Apparat kann zur Darstellung des Schwefelchlorids Anwendung finden, in welchem Falle das Schwefelchlorür in der Retorte *D* nicht erwärmt wird, während das Chlorgas durchstreicht; auch ist der Apparat an einem gegen starkes Licht ge-

schützten Orte aufzustellen. Aus dem mit Chlorgas gesättigten Chlorür wird das Chlorid durch Destillation aus dem Wasserbade abgeschieden, während fort und fort Chlor durch den Apparat geleitet, und die Vorlage durch Eis abgekühlt wird.

Geschichtliches. Der Chlorstickstoff wurde 1812 von Dulong entdeckt. Diese Entdeckung kostete ihm ein Auge und mehrere Finger. Auch H. Davy, der die Untersuchungen über Chlorstickstoff fortsetzte, büsste dabei ein Auge ein. Die Einwirkung des Chlors auf Schwefel war bereits 1781 Hagemann bekannt. Näher studirt wurden die dabei resultirenden Verbindungen von Thomson, H. Rose, Dumas und Marchand. Geschichtliches.

Brom.

Symbol Br. Aeq. 80. Specif. Gewicht bei 0° 3,1872, des Dampfes 5,39 (Atmosph. Luft = 1).

Das Brom ist eine tief rothbraune, in dicken Schichten fast schwarz, in sehr dünnen Schichten und bei durchfallendem Lichte hyacinthroth erscheinende Flüssigkeit von sehr unangenehmem, chlorähnlichem, aber doch eigenthümlichem Geruch, scharfem, schrumpfendem Geschmack, und sehr ätzender Beschaffenheit. — Das Brom kann alle drei Aggregatzustände annehmen; bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, wird es bei — 7,3° C. fest, zu einer dunkel bleigrauen, metallglänzenden, blättrig-krystallinischen Masse erstarrend, welche ein dem Jod sehr ähnliches Ansehen zeigt, und schon bei + 63° C. siedet es, sich in gelbrothen Dampf verwandelnd, dessen specifisches Gewicht = 5,39 gefunden wurde, welcher also mehr wie fünfmal schwerer ist als atmosphärische Luft. Auch bei gewöhnlicher Temperatur besitzt das Brom sehr bedeutende Dampftension, und verflüchtigt sich daher sehr rasch in rothgelben Dämpfen. Eigenschaften.

Das Brom ist ein heftig wirkendes Gift. Sein Dampf eingeathmet, wirkt ähnlich dem Chlor, nur etwas schwächer; es wirkt ferner energisch zersetzend auf die meisten organischen Substanzen, und besitzt auch bleichende Eigenschaften. Der Grund dieser Wirkungen ist derselbe, wie der der analogen Wirkungen des Chlors, mit dem das Brom in seinem ganzen Verhalten die grösste Aehnlichkeit darbietet, die grosse Verwandtschaft nämlich des Broms zum Wasserstoff, den es den organischen Substanzen entzieht, damit Bromwasserstoffsäure bildend. Das Brom ist ein heftiges Gift und wirkt bleichend.

Das Brom ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Die wässrige Lösung ist gelbroth, und wird im Lichte unter Bildung von Bromwasserstoff ganz analog dem Chlorwasser zersetzt. Mit Wasser von einer Temperatur unter + 4° C. in Berührung, bildet es wie das Chlor ein rothes krystallinisches Hydrat, welches erst bei 15 bis 20° C. zersetzt wird, und sonach beständiger ist, als das Chlorhydrat. Seine Zusammen-

Digitized by Google

setzung ist nicht mit Sicherheit festgestellt, doch wahrscheinlich ist es Br + 10 HO.

Gegen Metalloide und Metalle verhält sich das Brom genau wie das Chlor, nur ist zu erwähnen, dass die Affinitäten des Broms im Allgemeinen schwächer sind, wie die des Chlors, so dass das Brom aus seinen Verbindungen durch Chlor ausgetrieben wird.

Gegen Metalloide und Metalle verhält es sich analog dem Chlor, besitzt aber schwächere Affinität.

Mit Stärkemehl bildet es eine orangerothe Verbindung, die zur Erkennung des Broms in einzelnen Fällen benutzt wird. Von Alkohol und Aether wird das Brom leichter aufgelöst, als von Wasser.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Brom gehört zu den selteneren Elementen unserer Erdoberfläche. Frei findet es sich in der Natur gar nicht; an gewisse Metalle gebunden aber, und meist Chlor und auch wohl Jod begleitend, im Meerwasser, in allen Soolquellen, in gewissen Mineralquellen, namentlich in nicht unerheblicher Menge in der Adelheidsquelle in Oberbayern, in der Kreuznacher Salzsoole, in der grössten Menge übrigens wohl im Wasser des Todten Meeres; Brom ist ferner gefunden im englischen Steinsalze, in einem mexicanischen Silbererze, in den meisten Seepflanzen und Seethieren, in den Steinkohlen, ja in Spuren soll es im Trinkwasser und im normalen Menschenharn vorkommen, welche letztere Angaben jedoch noch weiterer Bestätigung bedürften.

Darstellung.

Darstellung. Man kann das Brom in ganz analoger Weise gewinnen, wie das Chlor, nämlich durch Erwärmen eines Gemisches von Bromnatrium, Mangansuperoxyd und Schwefelsäure. Der Vorgang ist hierbei genau derselbe, wie der bei der Darstellung des Chlors aus Mangansuperoxyd, Chlornatrium und Schwefelsäure. — Im Grossen wird das Brom direct aus den Mutterlaugen gewisser Salinen, so namentlich der Kreuznacher — der Flüssigkeit nämlich, welche nach dem Auskrystallisiren des Kochsalzes zurückbleibt, — durch Erwärmen derselben mit Braunstein und Schwefelsäure, und Verdichtung des übergehenden Broms in passenden Vorlagen, gewonnen.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Brom wurde 1826 von Balard in Montpellier im Wasser des Mittelländischen Meeres entdeckt, und ihm wegen seines üblen Geruches der Name Brom, von dem griechischen *βρωμος*, Gestank, gegeben.

Verbindungen des Broms.

Verbindungen des Broms.

Dieselben sind im Ganzen weniger gekannt, als die Chlorverbindungen. So weit man sie kennt, besitzen sie denselben Typus der Zusammensetzung wie letztere, und auch in ihren Eigenschaften so grosse Aehnlichkeit, dass sie äusserlich oft gar nicht von einander zu unterscheiden sind. Auch sind die Verbindungen des Chlors und Broms isomorph.

Digitized by Google

Brom und Wasserstoff.

Brom verbindet sich mit Wasserstoff in einem einzigen Verhältnisse zu Bromwasserstoff, einer der Chlorwasserstoffsäure höchst ähnlichen Wasserstoffsäure. Brom und Wasserstoff.

Bromwasserstoff.

Syn. Bromwasserstoffsäure.

Formel HBr. Aeq. 81. Proc. Zusammensetzung: Brom 98,74; Wasserstoff 1,26. Specif. Gewicht 2,731 (Atmosph. Luft = 1).

Die Eigenschaften der Bromwasserstoffsäure sind die der Chlorwasserstoffsäure. So wie letztere, ist der Bromwasserstoff ein farbloses, stechend riechendes, Lackmuspapier röthendes, an der Luft dicke weisse Nebel verbreitendes Gas, welches bei einer Temperatur von — 73° C. liquid wird, und bei noch grösserer Kälte krystallinisch erstarrt. In Wasser ist das Bromwasserstoffgas in reichlicher Menge löslich; die wässrige Lösung ist in allen ihren Eigenschaften ähnlich der wässrigen Salzsäure, raucht an der Luft, schmeckt und reagirt stark sauer. Eine bei 126° C. kochende Säure zeigt ein specifisches Gewicht von 1,486, und enthält ungefähr 47 Proc. Brom. Eigenschaften analog denen der Chlorwasserstoffsäure.

Mit Metallen und Metalloxyden setzt sie sich genau so um, wie die Chlorwasserstoffsäure, so dass Alles hierüber dort Gesagte auch für die Bromwasserstoffsäure Geltung hat. Chlor scheidet aus der Bromwasserstoffsäure das Brom ab, indem Chlorwasserstoff entsteht.

Darstellung. Man kann reine Bromwasserstoffsäure nicht in ähnlicher Weise wie die Chlorwasserstoffsäure durch Erwärmen eines Gemenges von Bromnatrium und concentrirter Schwefelsäure erhalten, weil letztere auf die entstehende Bromwasserstoffsäure zersetzend einwirkt, indem sich Wasser, Brom und schweflige Säure bilden. Reines Bromwasserstoffgas erhält man am einfachsten durch Behandlung von Phosphorbromür, PBr_3, mit Wasser, wobei phosphorige Säure und Bromwasserstoffgas entsteht, nach folgender Formelgleichung: Darstellung.

$$PBr_3 + 3HO = PO_3 + 3HBr.$$

Die wässrige Bromwasserstoffsäure erhält man am einfachsten durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in in Wasser vertheiltes Brom:

$$HS + Br = BrH + S,$$

wobei also der Schwefel ausgeschieden wird und sich der Bromwasserstoff im vorhandenen Wasser auflöst.

Digitized by Google

Volumenverhältnisse.

Volumenverhältnisse.

Wenn man Kalium in einem gemessenen Volumen Bromwasserstoffgas erwärmt, so vereinigt sich das Brom mit dem Kalium zu Bromkalium, und das rückständige Wasserstoffgas beträgt genau die Häfte des Volumens des Bromwasserstoffgases. 1 Vol. Bromwasserstoffgas entsteht daher durch Vereinigung von $^1/_2$ Vol. Wasserstoff und $^1/_2$ Vol. Bromdampf, ohne Condensation:

$^1/_2$ Vol. Wasserstoff . . .	0,0345
$^1/_2$ „ Bromdampf . . .	2,6950
1 Vol. Bromwasserstoff .	2,7295,

was mit der gefundenen Dichtigkeit des Bromwasserstoffs, 2,731, sehr genau stimmt.

Da in der Bromwasserstoffsäure ein Aequivalent Wasserstoff mit einem Aequivalent Brom enthalten ist, und das Aequivalentvolumen des Wasserstoffs = 2 ist, so enthält ein Aequivalent Bromwasserstoff:

1 Aeq. H	= 1	= 2 Vol. . .	0,1384
1 „ Br	= 80	= 2 „ . . .	10,7800
1 Aeq. HBr	= 79,3	= 4 Vol. . . .	10,9184

2 Volumina Wasserstoff und 2 Volumina Brom (= 1 Aequivalent) zu 4 Vol. dem Aequivalentvolumen des Bromwasserstoffs ohne Condensation vereinigt, und es ist daher das Aequivalentvolumen des Broms = 2 Volumina.

Brom und Sauerstoff.

Brom und Sauerstoff.

Obgleich es möglich ist, dass sich das Brom in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden könne, so ist doch nur ein einziges Oxyd desselben bekannt, eine der Chlorsäure proportional zusammengesetzte Säure, die

Bromsäure.

Formel BrO_5. Aeq. 120. Proc. Zusammensetzung: Brom 66,17; Sauerstoff 33,83.

Eigenschaften.

Farblose, sehr sauer schmeckende und fast geruchlose Flüssigkeit, Lackmus anfänglich röthend, dann bleichend. Schon bei 100° C. in Brom und Sauerstoff zerfallend. So wie die Chlorsäure kräftiges Oxydationsmittel, und mit letzterer überhaupt in den meisten Eigenschaften übereinstimmend.

Digitized by Google

Fig. 1. Plan of Ancient Roman Villa at Pompeii. 1. Vestibule. 2. Atrium. 3. Tablinum. 4. Alae. 5. Impluvium. 6. Cubicula. 7. Triclinium. 8. Peristyle. 9. Exedra. 10. Oecus. 11. Kitchen. 12. Bath. 13. Garden.

The Vestibule, or Entrance, is usually paved with mosaic, and has a door opening into the Atrium, or Hall, which is the most important room in the house. The Atrium is paved with mosaic, and has a large square opening in the roof, called the Impluvium, which admits light and air, and allows the rain to fall into a basin below. The Tablinum is a room at the end of the Atrium, and contains the family archives. The Alae are small rooms on each side of the Atrium. The Cubicula are bedrooms. The Triclinium is a dining-room, and contains three couches, each of which will hold three persons. The Peristyle is a court surrounded by a colonnade, and has a garden in the middle. The Exedra is a room opening into the Peristyle, and is used as a reception-room. The Oecus is a large room, and is used for entertainments. The Kitchen contains a fireplace and a stove. The Bath contains a hot bath, a cold bath, and a tepid bath.

Roman Tomb on Roadside

Fig. 2. Roman Tomb on Roadside.

Wasserbade erwärmt, und das Brom sammelt sich in *C* verdichtet an. Die Korkverbindungen werden übrigens bei dieser Operation sehr stark angegriffen.

Zur Darstellung reinen Bromwasserstoffgases kann der Apparat Fig. 96 Anwendung finden. In die dreimal gebogene, an beiden Enden offene, Glasröhre *a, b, c, d, e* bringt man bei *d* einige Phosphorstückchen, und füllt hierauf den Schenkel *d e* mit kleinen mit Wasser benetzten Glasscherben an. Durch die Oeffnung *a* giesst man etwas Brom ein, welches sich in *b* sammelt, verschliesst die Mündung *a* mittelst eines Korkes, fügt an *e* ein Gasleitungsrohr an, und erwärmt *b* durch eine Kohle; das entweichende Bromwasserstoffgas wird über Quecksilber aufgefangen, die gebildete phosphorige Säure bleibt in der Röhre zurück. Man darf die Glasstückchen nur ganz wenig mit Wasser benetzen, denn nimmt man zuviel Wasser, so wird die Bromwasserstoffsäure davon zurückgehalten.

Fig. 96.

Experimente.

Um die Flüchtigkeit des Broms zu zeigen, gibt man einen Tropfen davon in einen grossen leeren Glaskolben von weissem Glase, wobei sich derselbe sehr bald mit Bromdampf erfüllt. Lässt man Bromdampf auf Stärkekleister einwirken, der sich in einer Proberöhre befindet, so nimmt die Stärke sehr bald eine schön orangerothe Färbung an. Um endlich zu zeigen, dass das Brom aus seinen Verbindungen durch Chlor ausgetrieben wird, leitet man in eine wässrige Lösung von Bromkalium oder Bromnatrium Chlorgas, wodurch die Flüssigkeit eine gelbe Farbe von aufgelöstem freien Brom annimmt. Schüttelt man hierauf mit Aether, so nimmt derselbe das Brom auf, färbt sich daher orange, und die untenstehende Flüssigkeit wird farblos. Auf diese Weise kann auch das Brom in den Brommetallen nachgewiesen werden.

J o d.

Symbol J. Aeq. 127. Specif. Gewicht 4,95 (Wasser = 1), das des Dampfes 8,716 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Das Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, von grauschwarzer Farbe, undurchsichtig, metallglänzend, und erscheint gewöhnlich in Blättchen; doch ist es krystallisirbar, und bildet zuweilen sehr regelmässig ausgebildete Rhombenoctaëder. Das Jod ist sehr weich, leicht zerreiblich, sehr schwer, indem sein specifisches Gewicht 4,95 beträgt, und besitzt einen unangenehmen, eigenthümlichen Geruch. Es ist so flüchtig, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verdampft; schmilzt erhitzt bei + 107° C., siedet bei + 180° C., und verwandelt sich in einen wunderschönen tiefvioletten Dampf, der sich bei der Abkühlung wieder zu glänzenden Krystallen verdichtet. Das Jod ist daher sublimirbar (vergl. S. 12), und gibt zugleich ein Beispiel dafür, dass ein Körper mit einem verhältnissmässig hohen Siedepunkt eine so bedeutende Dampftension besitzen kann, dass er sich allmählich auch bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verflüchtigt. Das Jod schmeckt scharf, färbt die Haut bräun-

Das Jod ist sublimirbar,

lichgelb, wirkt giftig und ist ein sehr wichtiges Heilmittel mit einer ganz besonderen Beziehung zum Drüsensystem. In Wasser ist das Jod in sehr geringer Menge löslich. ungefähr $^1/_{7000}$. Die wässrige Lösung ist gelb. Wasser dagegen, welches Jodkalium oder Jodwasserstoff aufgelöst enthält, löst viel reichlichere Mengen von Jod mit dunkelbrauner Farbe auf. Eine Auflösung, welche in einer Unze Wasser 30 Gran Jodkalium und 20 Gran Jod enthält, ist bei den Aerzten unter dem Namen Lugol's Jodauflösung bekannt. Auch Wasser, welches Salze überhaupt enthält, wie namentlich Salmiak und salpetersaures Ammoniak, löst Jod reichlicher auf, als reines Wasser. Die rein wässrige Auflösung des Jods wirkt nicht bleichend, zersetzt sich aber allmählich ähnlich dem Chlorwasser unter Bildung von Jodwasserstoffsäure. Bei niederer Temperatur gibt Jod mit Wasser kein Hydrat.

sehr giftig und namentlich auf das Drüsensystem wirkend.

Jodlösung.

In Alkohol und Aether löst sich das Jod mit Leichtigkeit auf; diese Lösungen führen den Namen Jodtinctur, und besitzen eine dunkelbraune Farbe. Sehr gute Lösungsmittel für Jod sind ferner Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Letzterer löst das Jod mit höchst intensiver, wunderschön violetter Farbe auf; diese Färbung tritt auch bei der geringsten Spur deutlich ein, und es wird dadurch der Schwefelkohlenstoff zu einem sehr empfindlichen Reagens auf Jod.

Jodtinctur.

Jod löst sich in Schwefelkohlenstoff mit prachtvoll violetter Farbe,

Der Joddampf ist der schwerste aller bekannten Dämpfe, indem sein specifisches Gewicht = 8,716 gefunden wurde.

In seinem chemischen Charakter verhält sich das Jod ähnlich dem Chlor und Brom. Es verbindet sich direct mit Phosphor, Schwefel und mit den Metallen. Die Jodmetalle sind zuweilen von ausgezeichnet schöner Färbung. Auch zu Wasserstoff verhält es sich analog dem Chlor und Brom. Doch sind seine Affinitäten im Allgemeinen schwächer, als die der letztgenannten Elemente, und es wird daher aus seinen Verbindungen durch Chlor und Brom abgeschieden. Auch mit mehreren organischen Substanzen verbindet sich das Jod, so namentlich mit Stärkemehl, welches dadurch eine intensiv blaue Färbung annimmt. Eine geringe Menge Jod reicht hin, um eine grosse Menge Stärke blau zu färben, und es ist daher die Stärke ein sehr empfindliches Reagens auf Jod, d. h. ein sehr empfindliches Mittel zu seiner Erkennung.

ist in seinem chemischen Verhalten dem Chlor und Brom analog, aber von schwächeren Affinitäten,

und gibt mit Stärke eine blaue Verbindung.

Vorkommen. Obgleich das Jod auf der Erde nur in geringen Mengen vorkommt, so gehört es doch zu den verbreitetsten Körpern. Es findet sich nämlich meist an Basen gebunden, theils vielleicht auch frei, Chlor und Brom begleitend, im Meerwasser, und daher stammend in allen See- und Strandpflanzen, namentlich Fucusarten und anderen Algen, insbesondere auch dem irländischen Perl-Moos oder Carragheen: Chondrus crispus, und im Wurmmoose: Helmintochorton; ferner in Seethieren: dem Badeschwamm, Seekrebsen, Seesternen, vielen Fischen, auch in dem Thrane derselben, wie dem Leberthran, dem Thrane von mehreren Gadusarten, durch Auspressen der Leber dieser Thiere gewonnen, — Jod findet sich in den meisten sogenannten Soolquellen, auch

Vorkommen.

Digitized by Google

hier Chlor und Brom begleitend und an Basen gebunden, in sehr bemerkenswerther Menge, namentlich in der Adelheidsquelle in Oberbaiern und dem Mineralwasser von Hall in Oesterreich. Jod wurde ferner nachgewiesen in mehreren Mineralien, so namentlich in einem Silbererze von Albarodon in Mexico, in einigen schlesischen Zinkerzen, im Phosphorit von Amberg in der Oberpfalz, ja sogar im Torf und in Steinkohlen. Nach neueren Untersuchungen scheint es fast, als ob Spuren von Jod überall vorkämen, denn man will es im Regenwasser, im Brunnenwasser, in vielen Süsswasser- und Landpflanzen, in Flüssen, im Thierkörper, namentlich in der Milch und im Harn (ohne vorgängigen ärztlichen Gebrauch desselben), ja sogar in der atmosphärischen Luft gefunden haben. Das Jod wird bei ärztlichem Gebrauche sehr rasch ins Blut aufgenommen, und lässt sich daher sehr bald in allen Secreten und Excreten, namentlich im Harn, mit Leichtigkeit nachweisen.

Anwendung.

Anwendung. Das Jod ist ein sehr geschätztes Arzneimittel, namentlich gegen Kropf und Drüsenanschwellungen überhaupt, und spielt auch durch gewisse seiner Verbindungen in der Photographie eine sehr wichtige Rolle.

Darstellung.

Darstellung. Das Jod wird im Grossen fabrikmässig dargestellt und zwar aus dem beim Verbrennen der Seepflanzen hinterbleibenden Aschenrückstande, der in Schottland Kelp und in der Normandie Varek genannt wird, und früher aus diesen Ländern als Soda in den Handel gebracht wurde. Diese Asche hält reichliche Mengen von Jodmetallen, namentlich Jodkalium, Jodnatrium und Jodmagnesium, und es wird daraus das Jod, ähnlich wie das Brom, durch Behandlung mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure frei gemacht und in einem Systeme passend construirter Vorlagen verdichtet. Die grösste Menge des in den Handel kommenden Jods wird in Glasgow bereitet.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Jod wurde von Courtois in Paris 1811 in der Mutterlauge des Varek entdeckt, von Gay-Lussac aber als ein eigenthümliches Element erkannt. Seinen Namen erhielt es von der Farbe seines Dampfes, von dem Griechischen *ἰώδης*, veilchenblau.

Verbindungen des Jods.

Verbindungen des Jods.

In seinen Verbindungen folgt das Jod genau dem Typus des Chlors und Broms. Die grösste Verwandtschaft zeigt es zum Wasserstoff und zu den Metallen.

Digitized by Google

Jod und Wasserstoff

verbinden sich in einem einzigen Verhältnisse, analog dem Chlor und Brom, zu

Jod und Wasserstoff.

Jodwasserstoff.

Syn. Jodwasserstoffsäure.

Formel HJ. Aeq. 128. Proc. Zusammensetzung: Jod 99,22; Wasserstoff 0,78. Specif. Gewicht 4,443 (Atmosph. Luft = 1).

Farbloses, stechend riechendes, sauer reagirendes, an der Luft dicke weisse Nebel ausstossendes Gas von 4,443 specif. Gew., im Wasser ausserordentlich löslich. Die gesättigte Lösung ist sehr stark sauer und raucht an der Luft. Die Jodwasserstoffsäure ist in allen ihren Beziehungen der Chlor- und Bromwasserstoffsäure ausserordentlich ähnlich, und das Gas derselben auch ziemlich leicht zu einer Flüssigkeit, und selbst zu einer festen, eisähnlichen Masse verdichtbar. Ausgezeichnet ist die Jodwasserstoffsäure durch ihre sehr geringe Beständigkeit; nicht nur allein wird sie durch Chlor und Brom zersetzt, sondern auch durch die meisten Oxydationsmittel, selbst durch Schwefelsäure; die wässrige Auflösung des Jodwasserstoffgases zersetzt sich von selbst schon nach einigen Stunden, indem sie sich dabei gelb und endlich braun färbt. Es wird nämlich der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser oxydirt, während das in Freiheit gesetzte Jod in der noch unzersetzten Säure gelöst bleibt. Ist aber die Zersetzung so weit vorgeschritten, dass nicht mehr genug unzersetzte Säure vorhanden ist, um das ausgeschiedene Jod aufgelöst zu erhalten, so scheidet sich dasselbe allmählich meist in wohlausgebildeten Krystallen aus.

Eigenschaften.

Gegen Metalle, Metalloxyde und Superoxyde verhält sich die Jodwasserstoffsäure analog der Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Von Quecksilber wird sie unter Bildung von Jodquecksilber zersetzt.

Darstellung. Da die Jodwasserstoffsäure durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt wird, so kann zu ihrer Darstellung nicht der bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure befolgte Weg eingeschlagen werden. Man stellt daher die Jodwasserstoffsäure auf ähnliche Weise dar, wie die Bromwasserstoffsäure, nämlich durch Einwirkung von Wasser auf Phosphorjodür: $PJ_3 + 3\,HO = 3\,HJ + PO_3$. Die wässrige Jodwasserstoffsäure erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in in Wasser vertheiltes Jod: $HS + J = HJ + S$.

Darstellung.

Digitized by Google

Volumenverhältnisse.

Volumenverhältnisse.

Da die Dichtigkeit der Jodwasserstoffsäure = 4,443 ist, so besteht 1 Vol. Jodwasserstoffgas aus $^1/_2$ Vol. Joddampf und $^1/_2$ Vol. Wasserstoff, denn es ist:

$^1/_2$ Vol. Wasserstoff . . .	0,0345
$^1/_2$ „ Joddampf . . .	4,3580
1 Vol. Jodwasserstoff . .	4,3925.

Da aber das Aequivalent des Wasserstoffs = 2 Volumina ist, und die Formel der Jodwasserstoffsäure HJ, so ist das Aequivalentvolumen des Jodwasserstoffs = 4 Volumina, und es besteht 1 Aequivalent Jodwasserstoff aus:

2 Vol. Wasserstoff	0,1380
2 „ Joddampf	17,4320
4 Vol. Jodwasserstoff = 1 Aeq.-Vol.	$\frac{17,5700}{4} = 4,3925.$

Jod und Sauerstoff.

Jod und Sauerstoff.

Bis jetzt kennt man drei Oxydationsstufen des Jods, welche alle Säuren sind, und zwar:

	J		O
JO_4 = Unterjodsäure . . .	127	:	32
JO_5 = Jodsäure	127	:	40
JO_7 = Ueberjodsäure . . .	127	:	56

Keine dieser Verbindungen kann auf directem Wege erhalten werden. Der Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen ist die

Jodsäure.

Formel JO_5. Aeq. 167. Proc. Zusammensetzung: Jod 75,94; Sauerstoff 24,06. Die Formel der krystallisirten ist JO_5, HO.

Eigenschaften.

Weisse, durchscheinende Krystalle, sechsseitige Tafeln darstellend, von schwachem, jodähnlichem Geruch, sehr saurem und herbem Geschmack, in Wasser leicht löslich, und in wässriger Lösung Lackmus anfänglich röthend, dann entfärbend. In der Wärme verlieren die Krystalle: JO_5, HO, ihr basisches Wasser, schmelzen bei stärkerem Erhitzen, und zerfallen in Joddampf und Sauerstoffgas. Mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, organischen Substanzen, und mit gewissen fein zertheil-

Digitized by Google

ten Metallen verpufft die Jodsäure beim Erwärmen, und wird überhaupt durch die meisten Reductionsmittel, wie schweflige Säure, phosphorige Säure, Schwefelwasserstoff u. a. m., reducirt. Die jodsauren Salze verhalten sich im Allgemeinen analog den chlorsauren, geben beim Erhitzen Sauerstoff aus, unter Hinterlassung von Jodmetall, und wirken energisch oxydirend auf brennbare Körper ein, beim Erwärmen zuweilen damit verpuffend.

Darstellung. Die Jodsäure erhält man durch Behandlung von Jod mit möglichst concentrirter Salpetersäure, oder durch Zerlegung des jodsauren Kalis, welches man in ganz analoger Weise erhält, wie das chlorsaure und bromsaure Kali, mittelst Chlorbaryums, wodurch jodsaurer Baryt entsteht, den man durch Schwefelsäure zersetzt. Jodsaures Kaliumoxyd und Chlorbaryum geben nämlich jodsauren Baryt, der niederfällt, und Chlorkalium, welches gelöst bleibt, und jodsaurer Baryt und Schwefelsäure geben schwefelsauren Baryt und Jodsäure: Darstellung.

$$KO, JO_5 + BaCl = BaO, JO_5 + KCl;$$

und $$BaO, JO_5 + SO_3, HO = BaO, SO_3 + JO_5, HO.$$

Ueberjodsäure.

Formel JO_7. Aeq. 183. Proc. Zusammensetzung: Jod 69,27; Sauerstoff 30,73. Formel der krystallisirten: $JO_7, 5HO$.

Farblose, zerfliessliche, rhomboidale Prismen, bei 130° C. schmelzend, stärker erhitzt ihr Krystallwasser, dann zwei Aequivalente Sauerstoff verlierend, wodurch sie in Jodsäure übergehen, die in noch höherer Temperatur in Jod und Sauerstoff zerfällt. Die Ueberjodsäure ist in Wasser ausnehmend löslich, daher zerfliesslich; auch in Alkohol und Aether löst sie sich. Die wässrige Lösung der Säure zersetzt sich beim Kochen nicht, wohl aber bei starkem Abdampfen. Eigenschaften

Die Ueberjodsäure wirkt ähnlich wie die Jodsäure auf brennbare und organische Substanzen, und wird durch Reductionsmittel reducirt. Auch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzen sie. Die überjodsauren Salze sind in Wasser meist unlöslich.

Darstellung. Man erhält die Ueberjodsäure aus dem überjodsauren Natron durch Verwandlung desselben zuerst in überjodsaures Silberoxyd und Zerlegung des letzteren durch Wasser, wodurch dasselbe in unlösliches basisches überjodsaures Silberoxyd und in freie Ueberjodsäure zerlegt wird. Das überjodsaure Natron erhält man durch Einleiten von Chlorgas in eine mit kohlensaurem Natron versetzte siedende Auflösung von jodsaurem Kali. Darstellung.

Digitized by Google

Unterjodsäure.

Formel JO_4. Aeq. 159. Proc. Zusammensetzung: Jod 79,76; Sauerstoff 20,24.

Eigenschaften.

Die Unterjodsäure ist, so wie sie bisher erhalten wurde, ein gelbes, amorphes, völlig luft- und lichtbeständiges Pulver, welches sich bei 170° bis 180° C. in Jod und Jodsäure zerlegt, in kaltem Wasser unlöslich ist und von heissem Wasser zersetzt wird. Ueberhaupt sehr leicht zersetzbare Verbindung.

Ein sicheres Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung fehlt, so wie denn auch über die Zusammensetzung und Constitution dieser Verbindung noch manche Zweifel bestehen, die weitere Forschungen erst zur Lösung bringen müssen.

Verbindungen des Jods mit Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom.

Verbindungen des Jods mit Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom.

Soweit diese Verbindungen gekannt sind, verhalten sie sich ähnlich den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen. Der sogenannte Jodstickstoff dagegen besitzt eine vom Chlorstickstoff, wie es scheint, abweichende Zusammensetzung; er enthält nämlich ausser Jod und Stickstoff auch Wasserstoff und ist wahrscheinlich eine Verbindung von NJ_3 mit NH_3, von Jodstickstoff sonach mit Ammoniak, NJ_3, NH_3. Der Jodstickstoff ist ein schwarzer, pulverförmiger Körper, der schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die leiseste Berührung, ja häufig sogar ohne eine solche freiwillig mit grosser Gewalt detonirt. Man erhält ihn durch Behandlung von feingepulvertem Jod mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit, oder durch Vermischen einer weingeistigen Jodlösung mit überschüssigem Ammoniak und Wasser.

Eine Verbindung des Jods mit Selen ist noch nicht dargestellt und die Verbindungen des Jods mit Schwefel, Chlor und Brom sind noch sehr wenig gekannt.

Geschichtliches.

Geschichtliches zu den Jodverbindungen. Die Verbindungen des Jods wurden ausser von Gay-Lussac namentlich von Connel, Rammelsberg, Magnus und Ammermüller, Serullas und Millon untersucht und theilweise entdeckt.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung von Jod im Kleinen.

Um Jod im Kleinen darzustellen, kann der zur Darstellung des Broms dienende Apparat Fig. 95 Anwendung finden. Man erwärmt in der Retorte ein inniges Gemenge von Jodnatrium oder Jodkalium, und Mangansuperoxyd und Schwefelsäure. Das Jod verdichtet sich im Vorstoss und der Vorlage in Krystallen.

Digitized by Google

Zur Darstellung des Jodwasserstoffgases aus Phosphorjodür und Wasser bringt man abwechselnde Schichten von Phosphor, Jod und mit Wasser befeuchtetem gröblichen Glaspulver in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, Fig. 97, fügt ein Gasleitungsrohr an, und erwärmt gelinde. Das Gas kann nicht über Quecksilber aufgefangen werden, da es von diesem zersetzt wird. Man muss es daher in einer trockenen leeren Flasche mit engem Halse, wie beim Chlor angegeben, aufsammeln. Darstellung von Jodwasserstoff.

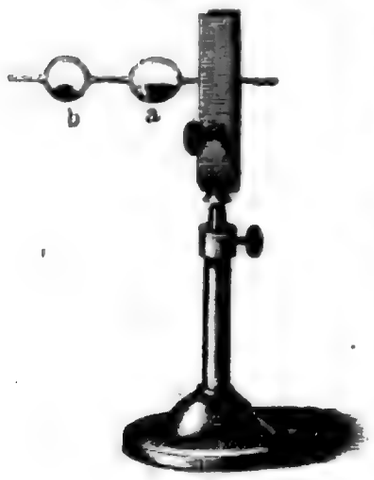
Fig. 97.

Um wässrige Jodwasserstoffsäure darzustellen, leitet man gewaschenes Schwefelwasserstoffgas in Wasser, in welchem fein gepulvertes Jod suspendirt ist, so lange, als noch etwas davon unzersetzt ist, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel ab, und verdunstet den überschüssigen Schwefelwasserstoff in gelinder Wärme.

Da der Jodstickstoff, obgleich in hohem Grade explosiv, doch nicht mit den furchtbaren Wirkungen explodirt, wie der Chlorstickstoff, man auch bei seiner Bereitung die Menge des zu erzielenden Präparates viel leichter bemessen kann, so eignet sich derselbe besser wie der Chlorstickstoff zur Erläuterung der Explosivität mancher Verbindungen. Man verfährt dabei wie folgt: Man pulvert Jod sehr fein, und gibt je 5—6 Gran desselben auf ebenso viele Uhrgläser, auf welchen man es mit concentrirtem Ammoniakliquor übergiesst. Nach etwa ½stündiger Einwirkung bringt man den gebildeten Jodstickstoff auf kleine Filter, wäscht ihn mit wenig destillirtem Wasser aus, lässt gut abtropfen, und zerreisst die noch feuchten Filter in mehrere Stücke, damit nicht die ganze darin enthaltene Substanz auf einmal explodirt. Man lässt hierauf die Filterstückchen während der Vorlesung trocknen, wo dann die Explosion gewöhnlich von selbst erfolgt; noch sicherer, wenn man das getrocknete Präparat mit einem Glasstabe etwas reibt. Darstellung von Jodstickstoff.

Um die violetten Joddämpfe zur Anschauung zu bringen, gibt man am zweckmässigsten etwas Jod auf den Boden eines leeren grossen weissen Glaskolbens, und erwärmt denselben durch glühende Kohlen in der Art, dass auch die Seitenwände desselben erhitzt werden. Sehr bald füllt sich der ganze Kolben mit violettem Joddampf an, der sich beim Abkühlen zu glänzenden Krystallen verdichtet.

Fig. 98.



Die grosse Verwandtschaft des Jods zu den Metallen zeigt folgender Versuch:

Die Kugel *a* der Kugelröhre Fig. 98 enthält etwas Quecksilber, die Kugel *b* etwas Jod. Erhitzt man letztere, so verdampft das Jod, und gelangt in die Kugel *a*, wobei eine heftige Reaction stattfindet, und sich das Quecksilber in schön rothes Quecksilberjodid verwandelt.

Fluor.

Symbol F. Aeq. 19.

Das Fluor im freien Zustande ist kaum gekannt. Alles, was man davon bisher weiss, ist, dass es ein farbloses Gas darstellt, welches alle Substanzen, aus welchen unsere zu chemischen Zwecken dienenden Gefässe verfertigt werden, Glas, Silber, Gold, Platin, überhaupt alle

Metalle, mit Heftigkeit angreift. Nur aus Flussspath verfertigte Apparate scheinen davon nicht angegriffen zu werden.

Verbindungen des Fluors.

Verbindungen des Fluors.

Das Fluor scheint zum Wasserstoff und zu den Metallen die stärkste Affinität zu besitzen und verhält sich hierin analog dem Chlor, Brom und Jod. Auch mit Bor und Silicium verbindet es sich, dagegen ist keine Sauerstoffverbindung des Fluors bekannt. Wir werden hier nur die Verbindung dieses Elementes mit Wasserstoff näher ins Auge fassen.

Eine Sauerstoffverbindung des Fluors ist nicht bekannt.

Fluorwasserstoff.

Syn. Flusssäure, Fluorwasserstoffsäure.

Formel HF. Proc. Zusammensetzung: Fluor 95,05; Wasserstoff 4,95.
Specif. Gewicht 1,061 (Wasser = 1).

Eigenschaften.

Die Fluorwasserstoffsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, welches sich durch starke Abkühlung zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten lässt, an der Luft, indem sie den Wasserdampf derselben verdichtet, dicke weisse Dämpfe ausstösst, und mit einer sehr geringen Menge Wasser schon eine farblose, an der Luft stark rauchende, bei + 30° C. siedende Flüssigkeit von 1,061 specif. Gew. bildet. Die Dämpfe der Fluorwasserstoffsäure besitzen einen stechend sauren Geruch, röthen Lackmus, werden vom Wasser mit grosser Begierde und unter beträchtlicher Erhitzung absorbirt und sind in hohem Grade giftig. Sie wirken eingeathmet sehr nachtheilig, und wunde der Oberhaut beraubte Stellen des Körpers davon getroffen, gehen leicht in Geschwüre über. Die flüssige Säure auf die Haut gebracht, erregt lebhafte Entzündung und zieht sehr schmerzhafte Blasen. Würde eine grössere Oberfläche des Körpers mit der concentrirtesten Säure in Contact gebracht, so könnte der Tod die Folge sein, gerade so gut, wie in Folge von ausgedehnteren Brandwunden der Tod leicht eintritt. Die Fluorwasserstoffsäure ist daher eine der gefährlichsten und nur mit grosser Vorsicht zu handhabenden Substanzen.

Löst Kieselerde und Glas unter starker Erhitzung auf.

Die bemerkenswertheste Eigenschaft der Fluorwasserstoffsäure ist die, Kieselerde und Glas mit Leichtigkeit und unter starker Erhitzung aufzulösen. Aus diesem Grunde wird sie zum Einätzen von Schrift und Zeichnung in Glas und zur Analyse von kieselsäurehaltigen Mineralien angewandt, und aus demselben Grunde kann sie weder in Glasgefässen dargestellt, noch in solchen aufbewahrt werden.

Mit Wasser ist die Fluorwasserstoffsäure, wie die übrigen Wasserstoffsäuren, nach allen Verhältnissen mischbar, und stellt damit die verdünnte Fluorwasserstoffsäure dar. Zu Metallen und Metalloxyden verhält sie sich ebenfalls ganz analog den übrigen Wasserstoffsäuren.

Digitized by Google

Darstellung. Man stellt die Fluorwasserstoffsäure durch Destillation von feingepulvertem Flussspath: Fluorcalcium, mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure in Retorten von Platin oder Blei, mit stark abgekühlter Vorlage dar. Der Vorgang ist analog dem bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure aus Chlornatrium und Schwefelsäure: $CaF + SO_3,HO = CaO,SO_3 + HF$. Das Fluorcalcium wird sonach in schwefelsauren Kalk oder Gyps verwandelt, und die Fluorwasserstoffsäure entweicht gasförmig. Darstellung.

Volumenverhältnisse.

Aus der Analogie der Fluorwasserstoffsäure mit den übrigen Wasserstoffsäuren kann man schliessen, dass 1 Vol. Fluorwasserstoffsäure aus $^1/_2$ Vol. Fluor und $^1/_2$ Vol. Wasserstoff ohne Verdichtung gebildet wird, und dass sonach 1 Aeq. Fluorwasserstoff 2 Vol. Wasserstoff und 2 Vol. Fluor zu 4 Vol. vereinigt enthält. Da aber die Dichtigkeit des Fluorwasserstoffgases noch nicht gekannt ist und es bisher nicht gelang, das Fluor in reinem Zustande abzuscheiden, so lässt sich dieses Volumenverhältniss nicht auf experimentellem Wege nachweisen. Volumenverhältnisse

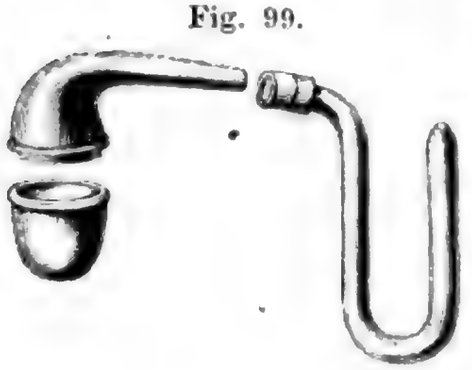
Geschichtliches. Schon 1670 war von Schwankhard in Nürnberg ein Verfahren bekannt, mittelst Flussspath und Schwefelsäure in Glas zu ätzen; doch erst 1771 wies Scheele nach, dass diese Eigenschaft des Gemisches von einer dabei sich entwickelnden Säure herrühre. Ein zweckmässigeres Verfahren zur Darstellung dieser Säure gab Wenzel 1783, während Eigenschaften und Zusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure vorzugsweise durch Gay-Lussac und Thénard ermittelt wurden. Versuche, das reine Fluor zu gewinnen, wurden vorzugsweise von H. Davy, Aimé, Baudrimont und den Gebrüdern Knox unternommen. Geschichtliches.

Chemische Technik und Experimente.

Die Darstellung der Fluorwasserstoffsäure wird in Retorten von Platin oder Blei vorgenommen, die mit Vorlagen aus dem gleichen Material versehen sind, und gewöhnlich die in Fig. 99 abgebildete Form besitzen. Apparate zur Flusssäurebereitung.

Die Retorte ist aus zwei aufeinander passenden Stücken zusammengesetzt. Das untere Stück hat die Gestalt eines Tiegels und dient zur Aufnahme der Mischung; das obere Stück bildet den Helm mit dem Halse. An diesen schliesst sich die Vorlage an, welche aus einem U-förmig gebogenen Rohre besteht, welches an den Retortenhals fest angepasst werden kann. Am oberen Ende besitzt dieses Rohr ein kleines Loch, welches der durch die Wärme ausgedehnten Luft, und den etwa zu kräftig entwickelten sauren Dämpfen einen Ausweg verstattet.

Fig. 99.



Darstellung der Fluorwasserstoffsäure.

Um mittelst eines solchen Apparates Fluorwasserstoffsäure darzustellen, bringt man den fein gepulverten Flussspath in die untere Hälfte der Retorte, übergiesst ihn mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure, und mischt das Ganze mit einem Spatel von Platin oder Blei gut durcheinander. Hierauf setzt man den Apparat zusammen, verkittet die Fugen mit einem Lehmkitt, den man mit einem Papierstreifen festhält, umgibt die Vorlage mit Eis oder einer Kältemischung, und erwärmt die Retorte im Sandbade. Die in der Vorlage verdichtete Säure bewahrt man in einem Gefässe von Silber, Gold oder Gutta percha, welches durch einen gut eingeschliffenen Stöpsel aus Metall oder Gutta percha genau verschlossen wird. Will man eine verdünntere Säure erhalten, so schlägt man in die Vorlage etwas Wasser vor.

Apparat, um Zeichnungen in Glas zu ätzen.

Um die Wirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Glas zu zeigen, verfährt man wie folgt: Man überzieht Glasplatten mit Aetzgrund oder Kupferstecherfirniss *), und gravirt hierauf mit einem Stichel in diesen Firnissüberzug Zeichnungen, durch welche das Glas an den gravirten Stellen blossgelegt wird. Mit diesen Glasplatten bedeckt man hierauf einen Bleikasten, oder auch wohl einen geräumigen Platintiegel oder eine dergleichen Schale, in welcher sich ein Gemisch von feingepulvertem Flussspath und concentrirter Schwefelsäure befindet, welches man so gelinde erwärmt, dass das Aetzwachs nicht schmelzen kann. Nach stattgefundener Einwirkung nimmt man den Firniss mit Terpentinöl weg, und findet nun die Zeichnung in das Glas eingeätzt.

Rückblick auf Chlor, Brom, Jod und Fluor.

Rückblick auf die Elemente Chlor, Brom, Jod und Fluor.

Eine oberflächliche Betrachtung der Eigenschaften des Chlors, Broms, Jods und Fluors genügt, um in ihnen etwas Gemeinsames zu erkennen, wodurch sie ganz ungezwungen als Glieder einer natürlichen Gruppe erscheinen. Obgleich ihre physischen Eigenschaften schon zahlreiche Analogien darbieten, so sind es doch vorzüglich ihre chemischen Charaktere, ihr chemischer Typus, die eine auffallende Uebereinstimmung zeigen. Die wichtigeren gemeinsamen Charaktere von Chlor, Brom, Jod und Fluor sind folgende:

Vollständige Analogie ihres chemischen Charakters.

Sie vereinigen sich mit Metallen zu salzartigen Verbindungen.

1. Sie verbinden sich mit sehr vielen Körpern direct und bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich aber mit den Metallen, zu welchen sie sehr starke Affinitäten zeigen. Ihre Verbindungen mit den Metallen besitzen diejenigen Eigenschaften, die man salzartige nennt, und die man früher als für diejenige Classe von Verbindungen, die man mit dem Namen Salze bezeichnete, charakteristische hielt. Nur den vier Elementen Chlor, Brom, Jod und Fluor kommt die Fähigkeit zu, mit Metallen direct salzartige Verbindungen zu bilden.

Sie vereinigen sich mit Wasserstoff zu den Wasserstoffsäuren.

2. Sie haben alle eine sehr energische Verwandtschaft zum Wasserstoff, mit dem sie sich alle nur in einem Verhältnisse, nämlich zu je einem

*) Man erhält selben durch Zusammenschmelzen von 6 Thln. Mastix, 1 Thl. Asphalt und 1 Thl. Wachs, und Zusatz von etwas Terpentinöl; auch wohl durch Auflösen der genannten Substanzen in rectificirtem Terpentinöl.

quivalent vereinigen. Ihre Verbindungen mit Wasserstoff sind die genannten Wasserstoffsäuren, coërcible, in Wasser ausserordentlich liche Gase von dem Charakter starker Säuren. Sie röthen Lackmus gisch und neutralisiren Basen vollständig, nicht dadurch, dass sie sich ihnen ohne Zersetzung vereinigten, sondern dadurch, dass der Wasserf der Säuren mit dem Sauerstoff der Basis (des Metalloxydes) Wasser et, und eine Verbindung des Metalls mit dem Radical der Wasserfsäure (Chlor, Brom, Jod, Fluor) entsteht. Auch durch ihren Geschmack, lösende Einwirkung auf Metalle sind sie von den Sauerstoffen nicht zu unterscheiden. Im gasförmigen Zustande bestehen sie aus gleichen Volumina ihrer Bestandtheile, die ohne Condensation einigt sind, das Aequivalentvolumen derselben ist = 4 Vol. und das quivalentvolumen der in Rede stehenden Elemente = 2 Vol.

Charakter der Wasserstoffsäuren

Wegen der Eigenschaft dieser Elemente, sich mit Metallen zu Salzen r wenigstens salzähnlichen Verbindungen zu vereinigen, hat man diesen collectiv Salzbildner, *Corpora halogenia*, auch wohl Haloide, ihre Verbindungen mit den Metallen Haloidsalze genannt.

Chlor, Brom Jod und Fluor fasst man unter der Bezeichnung Salzbildner zusammen.

Phosphor.

ymbol P. Aeq. 31. Specif. Gewicht des gewöhnlichen = 1,826; des rothen = 2,10 (Wasser = 1). Specif. Gewicht des Phosphordampfes 4,326 (Atmosph. Luft = 1).

Der Phosphor bietet ein sehr prägnantes Beispiel der Allotropie (siehe S. 71). Er kann nämlich unter gewissen Umständen eine so chgreifende Verschiedenheit seiner Eigenschaften zeigen, wie sie oft m auffallender Körper von verschiedener Natur, verschiedene Elente, darbieten. Wenn daher die Eigenschaften des Phosphors geschilt werden sollen, so müssen die beiden allotropischen Modificationen selben, der gewöhnliche Phosphor und der rothe oder sogenannte orphe Phosphor, auseinandergehalten werden.

A. Gewöhnlicher Phosphor. Bei mittlerer Temperatur stellt selbe einen nahezu farblosen bis schwach gelblichen durchscheinenden, chsglänzenden und unangenehm knoblauchähnlich riechenden, festen rper von der Consistenz des Wachses dar, der sich auch wie dieses dem Messer schneiden lässt. In der Kälte dagegen ist er spröde. n specifisches Gewicht ist 1,826. Wird der Phospor bis auf + 44° C. ärmt, so schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, die in der Kälte wieder tarrt, bis auf etwa 290° C. in einer Retorte, sonach bei Luftabschluss itzt, siedet er, und verwandelt sich in einen farblosen Dampf von 26 specif. Gewicht. Wird dagegen der Phosphor bei Luftzutritt etwa bis 60° C. erwärmt, so entzündet er sich und verbrennt mit nzend weisser Flamme zu Phosphorsäure. Der Phosphor gehört

Gewöhnlicher Phosphor.

Der Phosphor kann destillirt werden.

Digitized by Google

Ist einer der leichtentzündlichsten Körper.

überhaupt zu den am leichtesten entzündlichen Körpern, denn seine Entzündung erfolgt nicht allein durch Wärme, sondern sogar schon durch blosses Reiben desselben an einem rauhen Körper, sowie dadurch, dass man auf die Oberfläche von unter Wasser geschmolzenem Phosphor reines Sauerstoffgas leitet. Je feiner vertheilt der Phosphor ist, desto leichter entzündlich ist er, und sehr fein zertheilter entzündet sich zuweilen von selbst ohne bemerkbare äussere Veranlassung. Dieser leichten Entzündlichkeit wegen, sowie seiner hohen Oxydationsfähigkeit halber überhaupt bewahrt man den Phosphor stets unter Wasser, in welchem er unlöslich ist, auf. Es ist der Phosphor um so mehr ein nur mit grosser Vorsicht zu handhabender Körper, als die Brandwunden, die er erzeugt, in hohem Grade gefährlich und schmerzhaft sind und meist in bösartige Eiterung übergehen. Auf der leichten Entzündlichkeit durch Reibung beruht seine Anwendung zu unseren Streichzündhölzchen.

Muss unter Wasser aufbewahrt werden.

Er leuchtet im Dunkeln.

Wenn man mit einer Phosphorstange an eine Mauer schreibt, so bleiben die Schriftzüge im Dunkel eine Zeitlang leuchtend, und auch der Phosphor selbst leuchtet im Dunkeln. Dieses Leuchten des Phosphors ist eine charakteristische Eigenschaft desselben, der er auch seinen Namen verdankt (φῶς, Licht, und φόρος, Träger), allein über den letzten Grund desselben sind die Ansichten noch nicht vollkommen übereinstimmend, indem es noch nicht entschieden ist, ob das Leuchten nur durch das Verdampfen des Phosphors bedingt, oder Folge der Oxydation des Phosphors ist. Der Phosphor oxydirt sich nämlich an der Luft liegend schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem er dabei stets von einem leichten Rauche umgeben ist, und fort und fort abnimmt, bis er endlich vollständig verschwunden und in eine syrupähnliche, stark saure Flüssigkeit: ein Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure, verwandelt ist. Diese Oxydation des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur nennt man auch wohl seine langsame Verbrennung.

Langsame Verbrennung des Phosphors.

Er ist ein Ozonisationsmittel.

Wenn Phosphor in Stücken mehrere Stunden lang in grossen lufthaltenden Flaschen, zur Hälfte von etwas Wasser bedeckt, bei mittlerer Temperatur liegen gelassen wird, so erlangt die in den Flaschen enthaltene Luft dadurch sehr merkwürdige Eigenschaften, namentlich einen eigenthümlichen Geruch — der nicht von den Oxydationsproducten des Phosphors abhängt, denn er zeigt mit dem Geruche der letzteren keinerlei Aehnlichkeit, und ist auch dann noch zu bemerken, wenn die Flaschen sorgfältig mit Wasser ausgespült sind — und sehr energische oxydirende Fähigkeiten, die Luft wird dadurch „ozonisirt“ (siehe Ozon).

Der Phosphor kann auch in Krystallen erhalten werden, wenn man Schwefel mit Phosphor unter Wasser zusammenschmilzt, wobei aus der geschmolzenen Masse sich ein Theil des Phosphors in Krystallen abscheidet. Auch aus seinen Lösungsmitteln scheidet er sich bei langsamer Verdunstung in Krystallen ab. Die Grundform der Phosphorkrystalle ist das Rhombendodekaëder.

Digitized by Google

Der Phosphor ist in Wasser so gut wie unlöslich, dagegen löst er sich, wenngleich schwierig, in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen, sehr leicht und reichlich aber in Schwefelkohlenstoff. Wird die Lösung des Phosphors in letzterem Lösungsmittel auf Papier verdunsten gelassen, so fängt der nach dem Verdunsten im Papier zurückbleibende, ausserordentlich fein vertheilte Phosphor von selbst Feuer und verbrennt zu Phosphorsäure.

Salpetersäure und Königswasser lösen in der Wärme den Phosphor auf, indem sie ihn zu Phosphorsäure oxydiren, Chlor und Brom verbinden sich damit unter Feuererscheinung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Mit den Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden gekocht, geht er in Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorige Säure über.

Der gewöhnliche Phosphor ist ein sehr heftig wirkendes Gift. Er ist ein heftiges Gift.

B. Rother, amorpher Phosphor. Wenn gewöhnlicher Phosphor längere Zeit dem Lichte unter Wasser ausgesetzt bleibt, so wird er undurchsichtig, an der Oberfläche gelb, röthlich und endlich rein roth. Eine ähnliche Veränderung erleidet der gewöhnliche Phosphor, wenn man ihn in einer sauerstofffreien Atmosphäre längere Zeit bei einer seinem Siedepunkt nahen Temperatur von ungefähr 250° C. erhält. Er verwandelt sich dadurch nämlich in eine allotropische Modificaton: den sogenannten rothen Phosphor, welche mit der gewöhnlichen kaum mehr Uebereinstimmung zeigt, wie zwei dem Wesen nach verschiedene Körper. Rother Phosphor. Grosse Differenz seiner Eigenschaften von denen des gewöhnlichen Phosphors.

Der rothe Phosphor stellt ein tief roth gefärbtes amorphes Pulver dar, ist vollkommen geruchlos, kann bis auf 250° C. erhitzt werden, ohne zu schmelzen, besitzt ein etwas höheres specifisches Gewicht, wie der gewöhnliche: 2,10, eine geringere specifische Wärme, leuchtet nicht im Dunkeln, entzündet sich nicht durch Reiben, verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, ist überhaupt viel weniger entzündlich, indem er bis auf etwa 200° C. an der Luft erhitzt werden muss, um sich zu entzünden, ist unlöslich in den Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors, namentlich in Schwefelkohlenstoff, und nichtgiftig. Er verbindet sich endlich nicht mit Schwefel. Beim Zusammenreiben mit verschiedenen Metalloxyden und Superoxyden entzündet sich der rothe Phosphor mehr oder minder leicht, und verbrennt mit oder ohne Explosion. Der rothe Phosphor ist nicht giftig.

Wird der rothe Phosphor in einer Atmosphäre von Kohlensäure auf 260° C. erhitzt, so verwandelt er sich ohne Gewichtsveränderung wieder in gewöhnlichen Phosphor. Durch Erhitzen bis auf 260° C. verwandelt er sich wieder in gewöhnlichen Phosphor.

Da sonach diese beiden allotropischen Modificationen in einander übergeführt werden können ohne alle Gewichtsveränderung und bei Ausschluss aller Affinitätswirkungen, da ferner bei aller Verschiedenheit der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser beiden Modificationen

dieselben doch absolut identische Verbindungen geben, so kann man den Grund der Verschiedenheiten nur in molekülären Veränderungen suchen, d. h. man ist genöthigt anzunehmen, dass unter der Einwirkung des Lichtes, der Wärme etc. die kleinsten Moleküle des Phosphors sich anders zu lagern vermögen, und durch diese verschiedene Lagerung der Moleküle die Differenz der Eigenschaften bedingt sei.

Schwarzer Phosphor

Auch in einer schwarzen allotropischen Modification kann der Phosphor auftreten; man erhält dieselbe zuweilen, wenn geschmolzener Phosphor plötzlich in eiskaltes Wasser gegossen wird; auch durch Einwirkung des Lichtes kann diese Modification in Gestalt einer schwarzen Kruste entstehen. Ihre Eigenschaften sind noch nicht näher gekannt.

Vorkommen.

Vorkommen. Als solcher findet sich der Phosphor in der Natur nicht, wohl aber in Verbindung mit anderen Elementen in der Form phosphorsaurer Salze, die in der Natur sehr verbreitet sind. Namentlich reichlich finden sie sich im Thierorganismus, in welchem die Knochen zu $^2/_3$ aus phosphorsauren Salzen bestehen.

Darstellung.

Darstellung. Der Phosphor wird im Grossen fabrikmässig dargestellt, und zwar benutzt man zu seiner Darstellung gebrannte Knochen, die ein Gemenge von phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk darstellen. Mittelst Schwefelsäure wird die Phosphorsäure abgeschieden und letztere mit gepulverter Kohle innig gemengt und getrocknet aus Steinzeug- oder Thonretorten bei Weissgluth der Destillation unterworfen. Die Kohle entzieht der Phosphorsäure ihren Sauerstoff und bildet damit Kohlenoxydgas, während der Phosphor überdestillirt und unter Wasser aufgefangen wird. Durch Schmelzen unter Wasser und Pressen durch Leder wird er gewöhnlich noch weiter gereinigt und hierauf in Stangenformen gegossen.

Anwendung.

Anwendung. Der Phosphor findet zur Bereitung der Streichzündhölzchen (*Allumettes allemandes; friction-matches*) und als Rattengift Anwendung, ferner zur Darstellung der Phosphorverbindungen. Früher wurde er auch als Arzneimittel angewendet.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Der Phosphor wurde zuerst von Brand, einem Chemiker in Hamburg, um das Jahr 1669 entdeckt, der ihn durch Glühen von eingedampftem Harn gewann. Bald darauf stellten ihn auch Kunkel und Boyle dar, aber erst Gahn und Scheele ermittelten, dass er ein Hauptbestandtheil der Knochen sei, und lehrten ihn aus diesen darstellen.

In toxicologischer Beziehung ist es wichtig zu wissen, dass der Phosphor zuweilen arsenikhaltig ist.

Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff.

Phosphor und Sauerstoff.

Der Phosphor verbindet sich mit Sauerstoff in drei Verhältnissen; die Oxyde des Phosphors sind sämmtlich Säuren. Diese Säuren sind:

	P	O
PO = Unterphosphorige Säure . .	31	: 8
PO_3 = Phosphorige Säure	31	: 24
PO_5 = Phosphorsäure	31	: 40

Wir werden die wichtigste derselben, die Phosphorsäure, zunächst Auge fassen.

Phosphorsäureanhydrid. — Wasserfreie Phosphorsäure.

mel PO_5. Aeq. 71. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 44,44; Sauerstoff 55,56.

Eigenschaften.

Das Phosphorsäureanhydrid stellt eine weisse, schneeähnliche, ckig lockere Masse dar, welche sich leicht zusammenballen lässt, an Luft begierig Wasser anzieht, dabei zu einer stark sauren Flüssigkeit fliesst und welche in Wasser geworfen ein Zischen verursacht, welches n ähnlich ist, das rothglühendes Eisen in Wasser getaucht veranlasst; findet alo bei der Vereinigung des Phosphorsäureanhydrids mit asser beträchtliche Wärmeentwickelung statt. In der Rothglühhitze milzt das Phosphorsäureanhydrid und scheint nach den Versuchen von vy noch unter der Weissglühhitze flüchtig zu sein.

Darstellung.

Darstellung. Das Phosphorsäureanhydrid erhält man durch Verennung von Phosphor in vollkommen trockener atmosphärischer Luft. s Anhydrid setzt sich dabei in weissen schneeähnlichen Flocken am den und an den Wandungen des Gefässes ab, und muss so rasch wie glich mit einem Platinspatel gesammelt und in einer vollkommen ckenen Flasche aufbewahrt werden.

Phosphorsäurehydrate.

Ein-, zwei- und dreibasische Phosphorsäure.

Man kennt drei Phosphorsäurehydrate. Das Phosphorsäureanhydrid nn nämlich unter gewissen Umständen, bald ein, bald zwei, und bald ch drei Aequivalente Wasser chemisch binden, welches Wasser eigentes Hydratwasser ist und bei der Neutralisation mit Basen durch letztere nz oder zum Theil vertreten werden kann.

Die Phosphorsäure ist sonach eine mehrbasische Säure, d. h. eine lche, von der ein Aequivalent mehrere Aequivalent Basen zu sättigen rmag, oder, was dasselbe ist, welche sich in mehreren Verhältnissen t Basen zu Salzen zu vereinigen vermag.

Die Hydrate der Phosphorsäure sind:

1. PO_5, HO = Einbasische Phosphorsäure oder Metaphosphorsäure.
2. $PO_5, 2HO$ = Zweibasische Phosphorsäure oder Pyrophosphorsäure.
3. $PO_5, 3HO$ = Dreibasische Phosphorsäure.

In den Salzen der einbasischen Phosphorsäure ist das Hydratwasser rch ein Aequivalent Basis vertreten.

Constitution und Salze derselben.

In den Salzen der zweibasischen Phosphorsäure sind beide Wasseräquivalente durch ebenso viele Aequivalente Basis ersetzt, oder es ist ein Aequivalent Wasser durch ein Aequivalent Basis ersetzt, während das andere Wasseräquivalent im Salze bleibt.

In den Salzen der dreibasischen Phosphorsäure sind entweder alle drei Wasseräquivalente, oder zwei, oder auch nur eines durch Basen ersetzt, so dass diese Säure also drei Reihen von Salzen bildet.

Betrachten wir alle Säuren als Wasserstoffsäuren, so ist

die einbasische Phosphorsäure $= PO_6, H$
die zweibasische Phosphorsäure $= PO_7, 2H$
die dreibasische Phosphorsäure $= PO_8, 3H$.

In den Salzen der einbasischen Säure ist dann H durch ein Metall vertreten, in den Salzen der zwei- und dreibasischen Säure sind die Wasserstoffäquivalente ganz oder zum Theil durch Metalle ersetzt.

Folgendes Schema erläutert diese Verhältnisse:

Säuren	Salze		
PO_5, HO	PO_5, KO		
$PO_5 \begin{cases} HO \\ HO \end{cases}$	$PO_5 \begin{cases} KO \\ KO \end{cases}$ und	$PO_5 \begin{cases} HO \\ KO \end{cases}$	
$PO_5 \begin{cases} HO \\ HO \\ HO \end{cases}$	$PO_5 \begin{cases} KO \\ KO \\ KO \end{cases}$	$PO_5 \begin{cases} HO \\ KO \\ KO \end{cases}$ und	$PO_5 \begin{cases} HO \\ HO \\ KO \end{cases}$

oder

Säuren	Salze		
PO_6, H	PO_6, K		
$PO_7 \begin{cases} H \\ H \end{cases}$	$PO_7 \begin{cases} K \\ K \end{cases}$ und	$PO_7 \begin{cases} H \\ K \end{cases}$	
$PO_8 \begin{cases} H \\ H \\ H \end{cases}$	$PO_8 \begin{cases} K \\ K \\ K \end{cases}$	$PO_8 \begin{cases} H \\ K \\ K \end{cases}$	$PO_8 \begin{cases} H \\ H \\ K \end{cases}$

in welchen Formeln KO ein beliebiges Metalloxyd und K ein beliebiges Metall bedeutet.

a. Einbasische Phosphorsäure.

Metaphosphorsäure.

Formel PO_5, HO, oder PO_6, H. Aeq. 80. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 38,75; Sauerstoff 60,00; Wasserstoff 1,25. — Phosphorsäure 88,8; Wasser 11,2.

Eigenschaften.

Farblose glasige, oder eisähnliche durchsichtige Masse, in Wasser sich lösend, von rein saurem Geschmack und stark saurer Reaction. In der Rothgluth verdampfend. Wird wegen ihrer eis- oder glasähnlichen

Digitized by Google

schaffenheit auch wohl glasige Phosphorsäure oder *Acidum phosphori-
i glaciale* genannt.

Die Auflösung der einbasischen Phosphorsäure und die ihrer Salze, welche auf 1 Aeq. Säure nur 1 Aeq. Basis enthalten, wird durch salpetersaures Silberoxyd und Barytwasser weiss gefällt und die Auflösung der Säure fällt Albumin. Die einbasische Phosphorsäure, mit doppelt so viel Wasser als sie enthält zusammengebracht, verwandelt sich in das Hydrat $P O_5$, 3 H O, mit eben so viel Wasser, als sie enthält, bildet sie $P O_5$, 2 H O. Salpetersaures Silberoxyd und Baryt bewirken weisse Fällung. Albumin wird gefällt.

Darstellung. Man erhält die einbasische oder glasige Phosphorsäure durch Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure, wobei er unter starker Entwickelung von rothen Dämpfen von Untersalpetersäure in Phosphorsäure übergeht. Man destillirt, wenn die Oxydation beendigt ist, die Salpetersäure ab, dampft den syrupdicken Rückstand der Retorte in einer Platinschale weiter ein und erhitzt ihn bis zum Schmelzen, worauf er beim Erkalten zu einer durchsichtigen glasähnlichen Masse erstarrt, welche eben die einbasische Phosphorsäure ist. Darstellung.

b. Zweibasische Phosphorsäure.

Pyrophosphorsäure.

Formel $P O_5, 2 H O$ oder $P_2 O_7$ 2 H. Aeq. 89. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 34,83; Sauerstoff 62,93; Wasserstoff 2,24. — Phosphorsäure 79,77; Wasser 20,23.

Die zweibasische Phosphorsäure stellt eine sehr saure, in Wasser leicht lösliche, syrupdicke Flüssigkeit dar, welche mit Basen zwei Reihen von Salzen bildet, von welchen die eine zwei Aequivalente Basis, die andere ein Aequivalent Basis und ein Aequivalent basisches Wasser enthält. In den Auflösungen dieser Salze bewirkt Barytwasser keinen Niederschlag, Silberoxyd einen weissen $[(Ag O)_2, P O_5]$; die Säure fällt Albumin nicht. Eigenschaften. Barytwasser und Albumin bewirken keine Fällung.

Die wässrige Lösung dieser Säure, auch die verdünnte, verändert sich durch Wasserbindung bei gewöhnlicher Temperatur durch Jahre nicht, beim Erhitzen aber nimmt sie noch ein Aequivalent Wasser auf und verwandelt sich in dreibasische Phosphorsäure. — Die pyrophosphorsauren Salze, mit überschüssiger Basis geschmolzen, verwandeln sich ebenfalls in dreibasische Salze.

Darstellung. Man erhält die Pyrophosphorsäure durch vorsichtiges Erhitzen der dreibasischen Phosphorsäure bis zu 417° C., wobei sie ihr drittes Wasseräquivalent verliert und zu zweibasischer Phosphorsäure wird. Aus dem zweibasisch-phosphorsauren Natron, $(Na O)_2, P O_5$, erhält man sie, indem man durch Fällung mit einem Bleioxydsalz daraus zweibasisch-phosphorsaures Bleioxyd darstellt und dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt: Darstellung.

$$(Pb O)_2, P O_5 + 2 H S = 2 Pb S + P O_5 . 2 H O.$$

Digitized by Google

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der zweibasischen Phosphorsäure ist hier die Darstellung des zweibasisch-phosphorsauren Natrons, welches man sehr leicht durch Glühen aus dem dreibasischen Salze, $PO_5 \left\{ \begin{matrix} 2\,NaO \\ HO \end{matrix} \right.$, erhält, das dabei das basische Wasser verliert, ohne selbes bei der Auflösung in Wasser wieder aufzunehmen.

c. Dreibasische Phosphorsäure.

Gewöhnliche Phosphorsäure.

Formel $PO_5, 3\,HO$ oder $PO_8, 3\,H$. Aeq. 98. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 31,63; Sauerstoff 65,31; Wasserstoff 3,06. — Phosphorsäure 72,45; Wasser 27,55.

Eigenschaften

Eigenschaften. Die wässrige dreibasische Phosphorsäure hat im concentrirtesten Zustande Syrupsconsistenz, mischt sich aber in allen Verhältnissen mit Wasser und bildet damit eine wasserklare, farblose, stark sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit, welche nur sehr geringe ätzende Eigenschaften besitzt. Sie ist ein gutes Lösungsmittel für phosphorsauren Kalk, nicht aber für Metalle und Metalloxyde, mit denen sie meist unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen gibt. Sie ist eine schwächere Säure wie Salpetersäure und Schwefelsäure, allein da sie weniger flüchtig ist wie diese, so treibt sie in der Hitze dieselben aus ihren Verbindungen aus. Die dreibasische Phosphorsäure kann aus ihrer syrupdicken Lösung auch krystallisirt erhalten werden, und bildet dann vier- und sechsseitige geschobene Prismen. Die dreibasische Phosphorsäure fällt Albumin nicht und gibt auch mit Barytwasser keinen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in ihren Salzen einen zeisiggelben Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Silberoxyd. Die dreibasische Phosphorsäure bildet drei Reihen von Salzen, in welchen die drei Wasseräquivalente ganz oder zum Theil durch Basen ersetzt sind.

Salpetersaures Silberoxyd gibt einen gelben Niederschlag, Barytwasser und Albumin keinen.

Wird die dreibasische Phosphorsäure abgedampft, so geht zuerst nur das nicht chemisch gebundene Wasser fort und es bleibt dreibasische Phosphorsäure als syrupähnliche Flüssigkeit; wird aber dieser Syrup noch stärker erhitzt, so verliert er ein Aequivalent basisches Wasser und bildet dann zweibasische Phosphorsäure, geglüht verwandelt sich diese in einbasische unter Verlust des zweiten Wasseräquivalents. Das dritte Wasseräquivalent aber kann ihr durch Erhitzen nicht entzogen werden, indem sie bei der Rothgluth anfängt, sich als einbasische Phosphorsäure zu verflüchtigen. Die Phosphorsäure ist aber eine sehr schwer flüchtige Säure, wie aus den soeben gemachten Angaben erhellt.

Darstellung

Darstellung. Die dreibasische Phosphorsäure gewinnt man auf verschiedene Weise. Wenn man Phosphor mit Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydirt und nach der Auflösung sämmtlichen Phosphors die Salpetersäure durch Abdampfen verjagt, so bleibt dreibasische Phosphor-

säure im Rückstand. Auch aus Knochenasche erhält man dreibasische Phosphorsäure durch Zerlegung mit Schwefelsäure. Die Knochenasche besteht nämlich im Wesentlichen aus dreibasisch-phosphorsaurem Kalk, der durch Digestion mit Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk und dreibasische Phosphorsäure zerlegt wird. Die vom schwefelsauren Kalk abfiltrirte saure Flüssigkeit wird abgedampft, geglüht, in Wasser aufgenommen und abermals bis auf etwa 320° C. erhitzt, um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, und hierauf wieder in Wasser gelöst, wobei etwas phosphorsaure Bittererde unlöslich abgeschieden wird, die ebenfalls aus der Knochenasche stammt.

Vorkommen.

Vorkommen der Phosphorsäure. Freie Phosphorsäure ist in der Natur bisher noch nicht nachgewiesen worden, dagegen sind phosphorsaure Salze in allen drei Naturreichen sehr verbreitet. Im Thierreiche enthalten die Knochen reichliche Mengen von phosphorsaurem Kalk, während die Säfte des thierischen Organismus, namentlich das Blut, einen grossen Reichthum an phosphorsauren Alkalien zeigen. Im Pflanzenreiche sind vorzugsweise die Samen der Leguminosen und Cerealien durch einen vorwiegenden Gehalt an phosphorsauren Salzen ausgezeichnet. Im Mineralreiche sind phosphorsäurehaltige Mineralien sehr häufig, aber wenige, wie der Apatit, Wawellit, Osteolith u. m. a. enthalten grössere Mengen von Phosphorsäure an Basen gebunden.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Die Eigenthümlichkeit der Phosphorsäure wurde zuerst von Marggraf (1740) dargethan. Ihre chemische Zusammensetzung lehrte zuerst Lavoisier näher kennen, während ihre Mehrbasicität vorzugsweise von Graham näher und genauer festgestellt wurde.

Phosphorige Säure.

Formel PO_3. Aeq. 55. — Des Hydrats: $PO_3, 3HO$ oder $PO_6, 3H$. Proc. Zusammensetzung der wasserfreien Säure: Phosphor 56,36; Sauerstoff 43,64. — Des Hydrats: Phosphorige Säure 67,08; Wasser 32,92.

Eigenschaften

Die wasserfreie phosphorige Säure stellt eine weisse, sehr voluminöse, flockige, sublimirbare Masse dar von knoblauchähnlichem Geruch, welche aus der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und sich dabei so sehr erhitzt, dass sie sich von selbst entzündet und zu Phosphorsäure verbrennt.

Sie ist ein sehr starkes Reductionsmittel und giftig.

Das Hydrat der phosphorigen Säure, welche ebenfalls, wie aus der oben gegebenen Formel desselben erhellt, eine dreibasische ist, ist eine farblose, syrupähnliche, sehr saure Flüssigkeit, die durch vorsichtiges Verdunsten krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen verliert sie

Digitized by Google

ihr Wasser nicht, sondern setzt sich in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas um:

$$4\,(P\,O_3,\,3\,HO) = 3\,(P\,O_5,\,3\,HO) + P\,H_3.$$

Dis phosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel, indem sie grosse Neigung besitzt, sich zu Phosphorsäure zu oxydiren, und daher der Luft und vielen Metalloxyden den Sauerstoff entzieht. Die phosphorige Säure ist giftig.

Ihre Salze setzen sich beim Erhitzen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff um.

Darstellung. Darstellung. Am einfachsten erhält man das Hydrat der phosphorigen Säure durch Behandlung von Phosphorchlorür mit Wasser, wobei sich 3 Aeq. H Cl und 1 Aeq. $P\,O_3$, 3 H O bilden: ($P\,Cl_3 + 6\,HO = 3\,HCl + P\,O_3$, 3 H O). Auch wenn Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt wird, bildet sich wasserhaltige phosphorige Säure, die in Tropfen abfliesst und aufgesammelt werden kann. Die wasserfreie phosphorige Säure erhält man, indem man vollkommen trockene atmosphärische Luft in langsamem Strome über überschüssigen Phosphor leitet, der sehr gelinde erwärmt wird.

Unterphosphorige Säure.

Formel P O. Aeq. 39. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 79,48; Sauerstoff 20,52. Die Formel des Hydrats scheint P O, 3 H O oder $P\,O_4$, 3 H, die Säure somit dreibasisch zu sein.

Eigenschaften. Die unterphosphorige Säure ist nur im wasserhaltigen Zustande als sehr saure, farblose, syrupdicke Flüssigkeit bekannt, die beim Erhitzen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas zerlegt wird:

$$2\,(P\,O,\,3\,HO) = P\,H_3 + P\,O_5,\,3\,HO.$$

Sie ist ebenfalls ein sehr kräftiges Reductionsmittel. Auch die unterphosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel, welches aus sehr vielen Metalloxyden regulinisches Metall ausscheidet, indem die unterphosphorige Säure den Sauerstoff aufnimmt.

Die unterphosphorigsauren Salze enthalten 1 Aequivalent Basis und 2 Aequivalente basisches Wasser. Beim Kochen mit Kaliumoxyd in wässriger Lösung entwickeln sie Wasserstoffgas und verwandeln sich in phosphorsaure Salze.

Darstellung. Darstellung. Die unterphosphorige Säure erhält man durch Zerlegung des unterphosphorigsauren Baryts mit verdünnter Schwefelsäure. Wenn man Phosphor mit Kali, Kalk, oder Baryt und Wasser kocht, so bildet sich ein unterphosphorigsaures Salz unter gleichzeitiger Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas.

Vorkommen. Vorkommen. Phosphorige und unterphosphorige Säure und ihre Salze finden sich in der Natur nicht vor.

Geschichtliches. Die Verhältnisse der phosphorigen und unterphosphorigen Säure wurden vorzugsweise von Dulong und H. Rose erforscht. Geschichtliches.

Chemische Technik und Experimente.

Die Eigenschaften des Phosphors lassen sich durch folgende Experimente zweckmässig veranschaulichen:

1. Destillation des Phosphors. Dieselbe wird in dem beistehenden Apparate Fig. 100 vorgenommen. In die kleine Glasretorte *A* bringt man etwas Phosphor, und steckt den Retortenhals in eine weite U-förmige Röhre *a b c*, die zum Theil mit Wasser derart gefüllt ist, dass das Innere der Retorte von der äusseren Luft abgesperrt ist. Man erhitzt hierauf die Retorte sehr vorsichtig, wobei zuerst die atmosphärische Luft entweicht, bald aber auch der Phosphor zu sieden anfängt, und überdestillirt. Er sammelt sich unter dem Wasser der U-Röhre in Tropfen an. Um nach beendigter Destillation das Zurücksteigen des Wassers in der Retorte zu verhüten, was ein Zerspringen derselben veranlassen würde, hat man dahin zu sehen, dass der Schenkel *a* des Rohres *a b c* gross genug ist, um alles Wasser aufzunehmen, wo dann die Luft durch das Wasser in die Retorte tritt, wenn ein Zurücksteigen stattfindet. Die Röhre *a b c* dient sonach zugleich als Sicherheitsröhre. — 2. Verbrennung Experimente mit Phosphor.

Fig. 100.

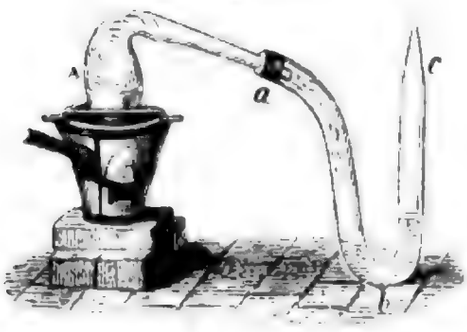
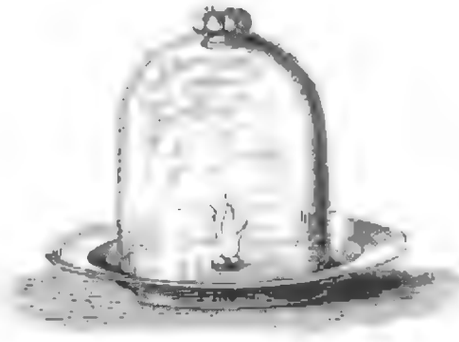
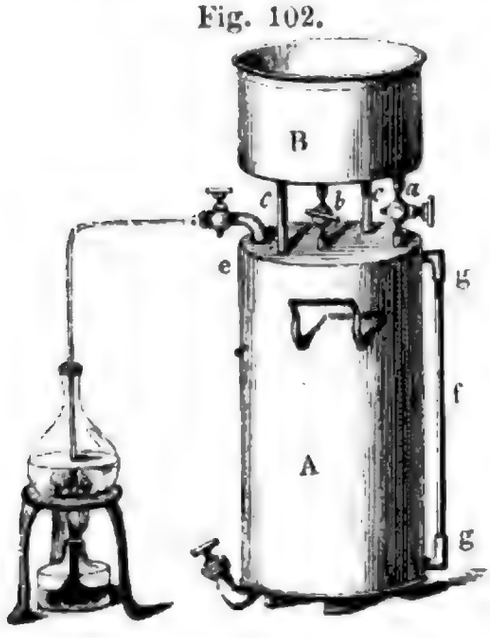


Fig. 101.



des Phosphors. Sie wird zweckmässig auf einem Porzellanteller in einem Schälchen vorgenommen, und eine trockene Glasglocke über den Teller gestülpt. Die gebildete wasserfreie Phosphorsäure sammelt sich auf dem Teller und an den Wänden der Glocke an (Fig. 101). 3. Entzündung des Phosphors durch Reiben eines Stückchens desselben in einer unglasirten Reibschale. 4. Verbrennung unter Wasser durch Sauerstoffgas. Zu diesem Versuche bringt man etwas Phosphor in einen Kolben, gibt Wasser darauf, erwärmt bis zum Schmelzen des Phosphors, und leitet hierauf aus einem Gasometer Sauerstoffgas zu dem Phosphor (Fig. 102).

Fig. 102.

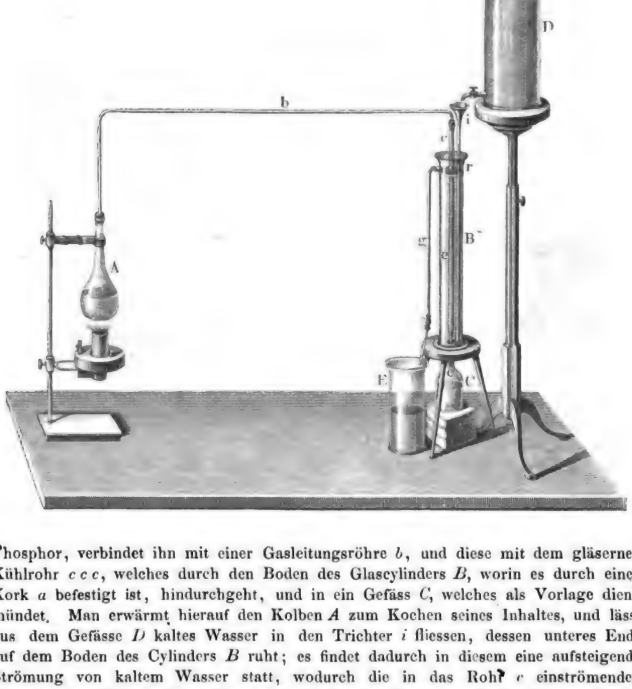


Das untere Ende der Zuleitungsröhre besteht zweckmässig aus einer Messingkanüle, die an das Glasrohr mittelst eines Stückchens vulkanisirten Cautchouks angepasst ist. Glasröhren springen nämlich, wenn sie mit dem brennenden Phosphor in Berührung kommen, unfehlbar. Statt dieses Experimentes kann, um die Verbrennung

Digitized by Google

des Phosphors unter Wasser zu zeigen, auch das S. 214 beschriebene und Fig. 91 abgebildete Experiment dienen. 5. Um die Selbstentzündung des Phosphors in feiner Vertheilung zu erläutern, löst man etwas Phosphor in Schwefelkohlenstoff, und tränkt mit diesen Lösungen Papierstreifen, welche man an der Luft trocknen lässt. So wie das Lösungsmittel verdunstet ist, fangen die Streifen von selbst Feuer, und verbrennen mit glänzendem Lichte. 6. Das Leuchten des Phosphors im Dunkeln zeigt man, indem man mit einer Phorphorstange in verdunkeltem Local an eine Tafel schreibt; auch kann man nachstehendes Experiment anstellen, welches zeigt, dass die Dämpfe des Phosphors leuchten. In den Glaskolben *A*, Fig. 103, bringt man Wasser und etwa

Fig. 103.



Phosphor, verbindet ihn mit einer Gasleitungsröhre *b*, und diese mit dem gläsernen Kühlrohr *c c c*, welches durch den Boden des Glascylinders *B*, worin es durch einen Kork *a* befestigt ist, hindurchgeht, und in ein Gefäss *C*, welches als Vorlage dient, mündet. Man erwärmt hierauf den Kolben *A* zum Kochen seines Inhaltes, und lässt aus dem Gefässe *D* kaltes Wasser in den Trichter *i* fliessen, dessen unteres Ende auf dem Boden des Cylinders *B* ruht; es findet dadurch in diesem eine aufsteigende Strömung von kaltem Wasser statt, wodurch die in das Rohr *r* einströmenden Dämpfe abgekühlt werden. Das erwärmte Wasser fliesst durch das Rohr *g* in das Gefäss *E* ab. Da nun, wo die Wasserdämpfe bei *r* in den abgekühlten Theil des Kühlrohrs einströmen, bemerkt man im Dunkeln fortwährend das deutlichste Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden Ring. Im Gefässe *C*, in welches das Destillat abfliesst, findet man unter Wasser Phosphorkügelchen. 7. Zur Darstellung von amorphem Phosphor benutzt man den Apparat Fig. 104.

Digitized by Google

In der Retorte *A* befindet sich trockener Phosphor, an diese schliesst sich eine Gasleitungsröhre an, die unter einem rechten Winkel gebogen ist, und deren vertical absteigender Schenkel mindestens die Länge des Barometers besitzt; diese Röhre taucht unter in dem Cylinder *B* befindliches Quecksilber. Ist Alles so vorgerichtet, so leitet man durch den Tubulus der Retorte so lange reines trockenes Kohlensäuregas ein, bis alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben und durch Kohlensäure ersetzt ist. Nun fügt man in die Tubulatur der Retorte ein Thermometer luftdicht ein, und erhitzt allmählich bis auf 226° C. Sehr bald nimmt der Phosphor eine carminrothe Färbung an, indem er sich zum Theil in amorphen Phosphor verwandelt.

Darstellung von amorphem Phosphor.

Fig. 104.

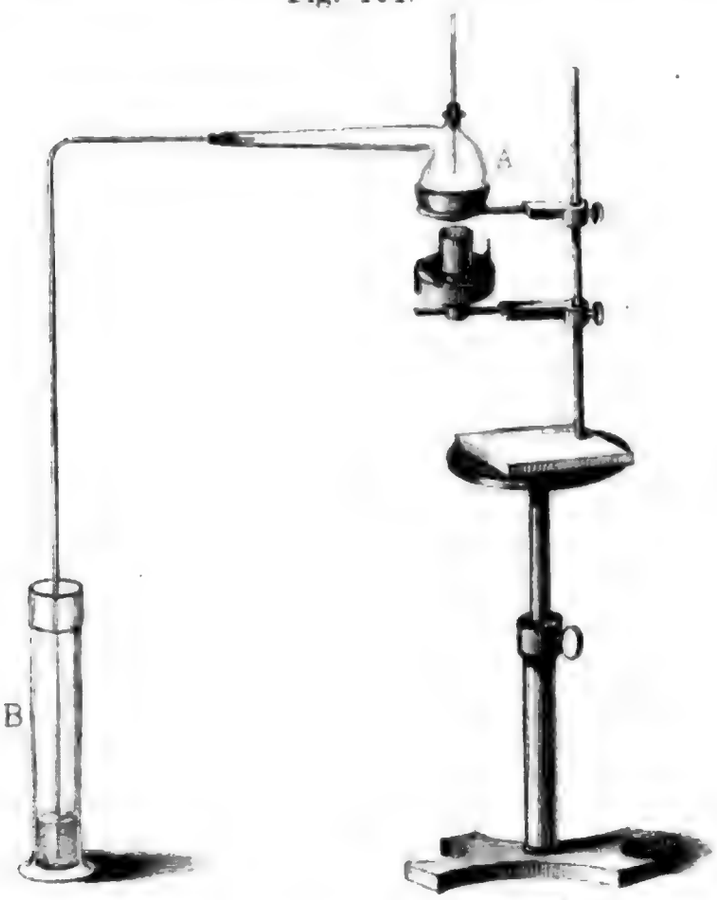
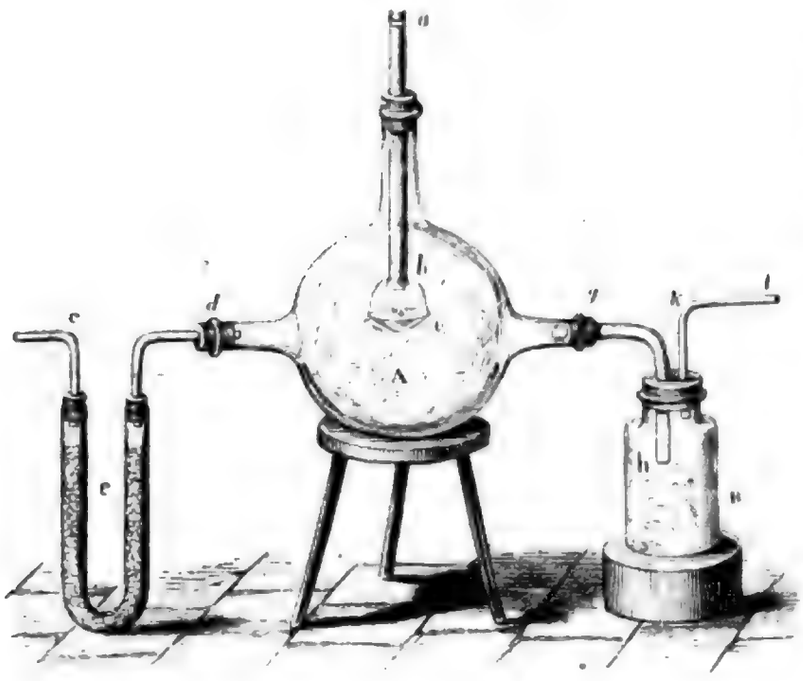


Fig. 105.



Zur Darstellung wasserfreier Phosphorsäure verwendet man entweder den Apparat Fig. 101, oder, namentlich wenn man grössere Mengen davon erzeugen will, den folgenden (Fig. 105):

Darstellung wasserfreier Phosphorsäure.

Man verbrennt den Phosphor in dem grossen dreihalsigen Ballon *A*, der zuvor gut ausgetrocknet ist. Durch den die obere Tubulatur verschliessenden Kork geht ein weites Glasrohr *ab*, welches an beiden Enden offen ist, und an dessen unterem Ende *b* mittelst Platindrahts eine kleine Porzellanschale *c* befestigt ist. Die Tubulatur bei *d* ist mit einem mit Bimsstein und Schwefelsäure gefüllten U-förmigen Trockenrohr *e*, die Tubulatur bei *g* endlich durch ein rechtwinkliges Glasrohr von einiger Weite mit der wohlgetrockneten Flasche *B* verbunden, welche durch das

Digitized by Google

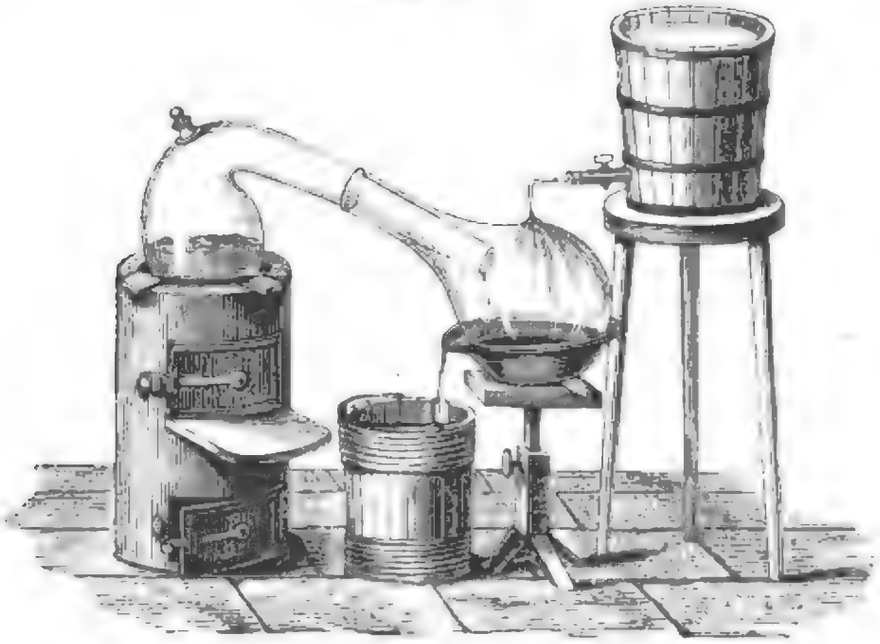
Rohr *k l* mit einem Aspirator in Verbindung steht. Mittelst dieses Aspirators erzeugt man einen beständigen Luftstrom, der, bei *e* eintretend, in *c* vollkommen getrocknet wird, und erst dann in den Ballon gelangt. Indem man durch die Oeffnung *a* des Rohres *a b* von Zeit zu Zeit ein wohl abgetrocknetes Stück Phosphor in das Schälchen *c* wirft, es mit einem erhitzten Drahte entzündet, hierauf die Oeffnung bei *a* durch einen Kork schliesst, und so nach Belieben fortfährt, kann man grosse Mengen wasserfreier Phosphorsäure gewinnen, die sich theils im Ballon *A*, theils aber in der Flasche *B* absetzt.

Darstellung wasserhaltiger Phosphorsäure.

Um wasserhaltige Phosphorsäure darzustellen, übergiesst man in einer geräumigen tubulirten Retorte 1 Thl. Phosphor mit 10—12 Thln. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., legt eine Vorlage lose vor, die ebenfalls möglichst geräumig sein soll, und erwärmt gelinde und mit der Vorsicht, dass der Inhalt der Retorte nicht ins Sieden kommt, während die Vorlage durch kaltes Wasser beständig stark abgekühlt wird. Fig. 106.

Wenn die meiste Flüssigkeit überdestillirt ist, und der Phosphor ist noch nicht vollständig gelöst, so giesst man das Destillat in die Retorte zurück, und destillirt

Fig. 106.



von Neuem. Ist aller Phosphor aufgelöst, so setzt man die Destillation fort, bis der Inhalt der Retorte syrupdick geworden ist, und bringt selben: Phosphorsäure mit etwas rückständiger Salpetersäure, in eine Platinschale und verdampft ihn so weit, bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entweichen. Nachdem man sich durch Zutröpfeln von etwas Salpetersäure zur concentrirten Flüssigkeit überzeugt hat, dass keine rothgelben Dämpfe mehr entstehen, und demnach keine phosphorige Säure mehr vorhanden ist, setzt man das Erhitzen so lange fort, bis weder durch den Geruch noch durch einen mit Aetzammoniak befeuchteten Glasstab mehr Salpetersäure-Dämpfe wahrgenommen werden können. Die so erhaltene Säure kann hierauf beliebig mit Wasser verdünnt werden.

Darstellung wasserfreier phosphoriger Säure.

Um wasserfreie phosphorige Säure darzustellen, bringt man ein Stück Phosphor in eine an einem Ende *a* in eine feine Spitze ausgezogene Glasröhre, Fig. 107, und verbindet das Ende *b* derselben mit einem Aspirator. Erhitzt man hierauf den Phosphor, und lässt das Wasser des Aspirators tropfenweise ausfliessen, so dringt die Luft durch die Spitze *a* ein, und ver-

Fig. 107.

Digitized by Google

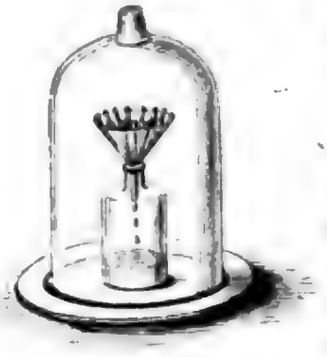
bindet sich mit dem Phosphor, wenn letzterer im Ueberschusse vorhanden bleibt, zu phosphoriger Säure, welche sich im obern Theile der Röhre als Sublimat anlagert. Beim Erhitzen an der Luft entzündet sie sich, und verbrennt zu Phosphorsäure.

Darstellung wasserhaltiger phosphoriger Säure.

Um flüssige phosphorige Säure darzustellen, bringt man in eine Anzahl Glasröhren *a b*, welche bei *b* zu einer feinen Spitze ausgezogen sind, Phosphorstangen (Fig 108), und legt 12—20 Stück derselben in einen Glastrichter, welcher auf eine Flasche gesteckt ist, auf deren Boden sich etwas Wasser befindet, und überdeckt das Ganze mit einer offenen Glasglocke. Fig. 108 und 109.

Fig. 108.

Fig. 109.



Die durch die langsame Verbrennung des Phosphors gebildete phosphorige Säure fällt in die Flasche hinunter, und löst sich in dem Wasser auf. Die Glasstangen mässigen die Einwirkung des Sauerstoffs, und verhüten die zu starke Erhitzung, wodurch eine plötzliche Verbrennung des Phosphors zu Phosphorsäure bewirkt werden könnte.

Phosphor und Wasserstoff.

Phosphor und Wasserstoff.

Der Phosphor verbindet sich mit Wasserstoff in drei Verhältnissen. Diese Verbindungen sind:

	P		H
P_2H = Fester Phosphorwasserstoff .	62	:	1
PH_2 = Flüssiger Phosphorwasserstoff	31	:	2
PH_3 = Phosphorwasserstoffgas . .	31	:	3

Phosphorwasserstoffgas.

Formel PH_3. Aeq. 34. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 91,43; Wasserstoff 8,57. Specif. Gewicht 1,185 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Das Phosphorwasserstoffgas ist ein farbloses Gas von stinkendem, dem fauler Fische ähnlichen, charakteristischen Geruch. Es gibt zwei Modificationen dieses Gases. Die eine, das sogenannte selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas, ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, sich, so wie es an die Luft kommt, von selbst zu entzünden und mit grossem Glanze zu Phosphorsäureanhydrid und Wasser zu verbrennen; wenn das Gas in einzelnen Blasen aus Wasser an die Luft tritt, so erzeugen dieselben, indem sie verbrennen, einen dicken, weissen Rauch, der sehr regelmässige Ringe bildet, die sich langsam in die Luft erheben. In Wasser ist das Gas sehr wenig löslich, und längere Zeit über Quecksilber aufbewahrt, erleidet es eine Veränderung, indem sich an den Gefässwänden ein gelber Absatz bildet und das Gas dann seine

Selbstentzündliches und nicht selbstentzündliches Gas.

Die Selbstentzündlichkeit rührt von einer geringen Beimengung des flüssigen Phosphorwasserstoffs her.

Digitized by Google

Selbstentzündlichkeit verloren hat. — Die zweite Modification, das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas, entzündet sich an der Luft von selbst zwar nicht, wohl aber schon, wenn es bis auf 100° C. erwärmt wird, oder mit einem brennenden Körper in Berührung kommt. Die übrigen Eigenschaften sind dieselben, wie die des selbstentzündlichen Gases.

Die Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases ist überhaupt keine dem vollkommen reinen Gase zukommende Eigenschaft, sondern rührt nur davon her, dass dem Gase eine kleine Menge des flüssigen Phosphorwasserstoffs, PH_2, beigemengt ist, der die Fähigkeit besitzt, sich an der Luft von selbst zu entzünden und auch anderen brennbaren Gasen, z. B. dem Wasserstoffe, Selbstentzündlichkeit zu verleihen. Indem das selbstentzündliche Gas längere Zeit aufbewahrt wird, wird dieser Körper zersetzt und deshalb geht dadurch die Selbstentzündlichkeit verloren. Alle diejenigen Substanzen, welche den flüssigen Phosphorwasserstoff zersetzen, nehmen dem Gase daher auch die Selbstentzündlichkeit; dahin gehören unter anderen Aether und Terpentinöl; wenn man aber dem nicht selbstentzündlichen Gase etwas Stickoxyd oder salpetrige Säure zumischt, so wird es wieder selbstentzündlich. Indem nämlich dadurch einem Theil des Gases: PH_3, ein Aequivalent H entzogen wird, wird der flüssige Phosphorwasserstoff gebildet, der sich als Dampf mit dem übrigen Gase mengt und dasselbe entzündlich macht.

Mehrere Metalle, wie Kupfer, in dem Gase erhitzt, entziehen dem Gase Phosphor, indem sich Phosphormetalle bilden und reiner Wasserstoff zurückbleibt. Auch Silberoxyd wird dadurch in Phosphorsilber verwandelt.

Das Phosphorwasserstoffgas hat viele Analogien mit dem Ammoniak.

Das Phosphorwasserstoffgas besitzt im Allgemeinen weder saure, noch basische Eigenschaften, jedoch zeigt es in seinem Verhalten doch eine gewisse Uebereinstimmung mit dem Ammoniak, NH_3, und verbindet sich wie dieses mit Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und gewissen Chlormetallen zu Verbindungen, die die grösste Analogie mit den betreffenden Ammoniakverbindungen zeigen. Der Phosphorwasserstoff gehört zu den coërciblen Gasen.

Vorkommen.

Vorkommen. Es liegt keine Thatsache vor, woraus sich das Vorkommen des Phosphorwasserstoffgases in der Natur mit Bestimmtheit ergeben würde. Man hat angeführt, dass beim Faulen phosphorhaltiger Stoffe, so namentlich beim Faulen der Fische, sich Phosphorwasserstoffgas bilden könne, und hat damit die Sage von den Irrlichtern in Zusammenhang gebracht, ohne aber irgendwelche Beweise zu liefern.

Darstellung.

Bildung und Darstellung. Das Phosphorwasserstoffgas bildet sich am leichtesten durch Erhitzung von Phosphor mit Kalk- oder Barythydrat, oder durch Kochen von Phosphor mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat. Wird Kali genommen, so lässt sich der Vorgang durch folgende Formel ausdrücken:

$$4P + 3(KO, HO) = 3(KO, PO) + PH_3.$$

Digitized by Google

Auch durch Zersetzung von Phosphorcalcium mit Wasser, und durch Behandlung eines Gemenges von Phosphorkupfer und Cyankalium mit Wasser erhält man selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas erhält man durch Erhitzen von wasserhaltender phosphoriger oder unterphosphoriger Säure, bei Zersetzung des Phosphorcalciums durch Chlorwasserstoffsäure, bei Behandlung von Kalihydrat und Phosphor mit Weingeist, endlich wenn man ein Gemisch von Phosphorkupfer und Cyankalium statt mit Wasser mit Weingeist behandelt.

Das durch Erhitzen von Phosphor mit Kali oder Kalk dargestellte Gas enthält stets Wasserstoffgas beigemengt.

Volumenverhältnisse.

Volumenverhältnisse.

Wenn man das Phosphorwasserstoffgas durch metallisches Kupfer bei Glühhitze zerlegt, so bildet sich Phosphorkupfer und Wasserstoff. Führt man auf solche Weise die Analyse des Gases aus, so findet man, dass dem Volumen nach das Gas

$1\frac{1}{2}$ Volumen Wasserstoff	0,1032
$\frac{1}{4}$ „ Phosphordampf . . .	1,0815
1 Volumen PH_3	1,1847

enthält. Die gefundene Zahl ist 1,185.

Da aber die Formel des Phosphorwasserstoffs

$$PH_3$$

und 1 Aeq. H = 2 Vol. ist, so entsprechen natürlicher Weise 3 Aeq. H 6 Vol., und es sind in 1 Aeq. PH_3 6 Vol. H und $4 \times \frac{1}{4}$ Vol. = 1 Vol. Phosphordampf enthalten, und das Aequivalentvolumen des Phosphorwasserstoffs ist = 4 Vol.

3 Aeq. H = 6 Vol.	0,4152	
1 „ P = 1 „	4,3260	
1 Aeq. PH_3 = 4 Vol. . . .	$\frac{4,7412}{4}$	= 1,1847.

Flüssiger Phosphorwasserstoff.

Formel PH_2. Aeq. 33. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 93,34; Wasserstoff 6,66.

Eigenschaften.

Farblose, das Licht stark brechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, bei + 30 bis 40° C. sich, wie es scheint, unter theilweiser Zersetzung verflüchtigend, an die Luft gebracht schon bei gewöhnlicher Temperatur sich von selbst entzündend und mit blendendweisser Flamme unter Verbreitung dicken, weissen Rauchs verbrennend. In Terpentinöl

Digitized by Google

und Alkohol wie es scheint löslich, sich dabei aber äusserst rasch zersetzend.

Der flüssige Phosphorwasserstoff zersetzt sich sehr leicht von selbst und unter dem Einflusse vieler anderer Körper in festen Phosphorwasserstoff und Phosphorwasserstoffgas (nicht selbstentzündliches): $5\,(P\,H_2) = 3\,P\,H_3 + P_2\,H$. Alle Körper, welche dem Phosphorwasserstoffgas seine Selbstentzündlichkeit nehmen, zersetzen auch den flüssigen Phosphorwasserstoff.

Wird flüssiger Phosphorwasserstoff auch in nur geringer Menge brennbaren Gasen beigemischt, so erlangen dieselben die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit.

Darstellung. Darstellung. Der flüssige Phosphorwasserstoff bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium. Die Darstellung aber ist eine sehr umständliche Operation. Die Zerlegung erfolgt nach beistehender Gleichung:

$$Ca_2\,P + 2\,HO = 2\,CaO + PH_2.$$

Fester Phosphorwasserstoff.

Formel PH_2. Aeq. 63. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 98,42; Wasserstoff 1,58.

Eigenschaften. Frisch bereitet, schön gelbes, flockiges Pulver, am Lichte sich allmählich orangegelb färbend, geschmack- und geruchlos, oder von schwachem Phosphorgeruch (wenn nicht ganz rein), schwerer wie Wasser, im Dunkeln nicht leuchtend, in trockner Luft sich unzersetzt erhaltend, bis auf 200° C. erhitzt oder mit einem Hammer geschlagen sich entzündend. An feuchter Luft zersetzt er sich allmählich, rasch und zuweilen mit Explosion durch oxydirende Agentien. In Wasser und Alkohol ist er unlöslich. Unter diesen Flüssigkeiten dem Sonnenlichte ausgesetzt, oxydirt er sich allmählich unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Darstellung. Bildung und Darstellung. Am leichtesten erhält man den festen Phosphorwasserstoff durch Auflösung von Phosphorcalcium in warmer, concentrirter Salzsäure bei Abschluss der Luft. Wenn sich kein Gas mehr entwickelt, wird der Rückstand mit kaltem Wasser abgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet. Der feste Phosphorwasserstoff bildet sich ausserdem noch auf mannigfaltige Weise: durch Behandlung von Phosphorkalium mit Wasser, durch Einwirkung von Chlor auf Phosphorwasserstoffgas, durch Einleiten von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas in concentrirte Salzsäure, endlich durch freiwillige Zersetzung des letzteren im Tageslichte.

Geschichtliches. Geschichtliches. Das Phosphorwasserstoffgas wurde 1783 von Gengembre entdeckt; die Verhältnisse desselben wurden vorzugsweise von Gay-Lussac, Thénard und H. Rose näher studirt. Der flüssige

Digitized by Google

Phosphorwasserstoff wurde von Paul Thénard entdeckt, der feste zuerst von H. Rose beobachtet und nachher von Magnus, Leverrier und P. Thénard studirt.

Phosphor und Stickstoff.

Ueber die Verbindungen des Phosphors mit Stickstoff herrscht noch grosse Unsicherheit, und die bisherigen Untersuchungen darüber sind noch sehr unvollständig. Namentlich ist es ungewiss, ob eine nur aus Phosphor und Stickstoff bestehende Verbindung existire.

Die bisher für Phosphorstickstoff: PN_2, gehaltene Verbindung: ein weisses, lockeres, feuerbeständiges, geschmackloses und geruchloses Pulver, scheint nämlich neueren Untersuchungen zufolge Wasserstoff zu enthalten und nach der Formel PN_2H zusammengesetzt zu sein.

Was man bisher für PN_2 gehalten, ist wahrscheinlich PN_2H.

Man erhält diesen Körper durch Erhitzen von fünffach Schwefelphosphor mit überschüssigem Salmiak, ferner durch Einwirkung von Phosphorhyposulfid auf Salmiak, durch Erhitzen von amorphem Phosphor mit Schwefelblumen und Salmiak, endlich durch Behandlung von pulverförmigem Phosphorcalcium mit Schwefel und Salmiak und nachheriges Ausziehen der Masse mit einer Säure, um den gebildeten phosphorsauren Kalk zu entfernen.

Darstellung.

Phosphor und Schwefel.

Der Phosphor verbindet sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen. Die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel bilden sich meist durch unmittelbare Einwirkung dieser Stoffe, sie sind aber meist noch leichter entzündlich, wie der reine Phosphor, und daher nur mit grosser Vorsicht zu handhaben.

Gefahrloser erhält man derartige Verbindungen durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit amorphem Phosphor in einer Atmosphäre von Kohlensäure.

Die bisher gekannten Verbindungen sind:

P_2S = Phosphorsulfuret,
PS = Phosphorsulfür,
PS_3 = Phosphorsulfid,
PS_5 = Phosphorpersulfid.

Die drei letzteren sind den entsprechenden Sauerstoffverbindungen PO, PO_3, PO_5 proportional zusammengesetzt und besitzen auch den Charakter von Sulfosäuren.

Digitized by Google

Die Schwefelverbindungen des Phosphors sind Sulfosäuren.

P_2S = Phosphorsulfuret. Farbloses, an der Luft rauchendes, bei 0° noch flüssiges Liquidum. Bildet sich unmittelbar, wenn man unter Wasser ein Stück Phosphor auf einem Stück Schwefel liegen lässt.

PS = Phosphorsulfür. Ebenfalls sehr leicht entzündliche Flüssigkeit; kann aber auch in einer allotropischen, festen rothen Modification erhalten werden, die dem rothen Phosphor zu entsprechen scheint.

Bei ihrer Darstellung ist grosse Vorsicht nöthig, wenn dazu gewöhnlicher Phosphor verwendet.

PS_3 = Phosphorsulfid. Blassgelber, leicht schmelzbarer und sublimirbarer Körper, aus amorphem Phosphor und Schwefel dargestellt graugelbe, krystallinische Masse mit einzelnen Krystallen in den Höhlungen. Löst sich in Schwefelkohlenstoff, und kann daraus krystallisirt erhalten werden.

PS_5 = Phosphorpersulfid. Blassgelber, krystallinischer Körper. Entsteht unter Feuererscheinung und heftiger Explosion, wenn ein Gemenge von Phosphor und Schwefel auf 100° C. erhitzt wird. Bei Anwendung von amorphem Phosphor geht die Vereinigung ohne Explosion von statten.

Sämmtliche Sulfide des Phosphors verbinden sich mit Schwefelmetallen.

Phosphor und Chlor.

Der Phosphor verbindet sich mit Chlor in zwei Verhältnissen:

	P		Cl
PCl_3 = Phosphorchlorür . . .	31	:	106,5
PCl_5 = Phosphorchlorid . . .	31	:	177,5.

Die Vereinigung des Phosphors mit Chlor erfolgt unter Feuererscheinung.

Die Vereinigung des Phosphors mit dem Chlor erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung. Ist Phosphor im Ueberschusse vorhanden, so bildet sich erstere Verbindung, die der phosphorigen Säure proportional zusammengesetzt ist; wird diese mit überschüssigem Chlor behandelt, so bildet sich das der Phosphorsäure entsprechende Chlorid.

Phosphorchlorür.

Formel PCl_3. Aeq. 137,5. Proc. Zusammensetzung: Phosphor: 22,5; Chlor 77,5. Specif. Gewicht 1,45 (Wasser = 1).

Eigenschaften.

Wasserklare, schwere, stark rauchende und durchdringend riechende Flüssigkeit, bei 78° C. siedend, und bei Berührung mit Wasser in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure zerfallend:

$$PCl_3 + 3HO = 3HCl + PCl_3.$$

Digitized by Google

Darstellung. Man erhält das Phosphorchlorür, indem man Chlorgas über in einer Retorte bis nahe zum Sieden erhitzten überschüssigen Phosphor leitet. Darstellung.

1 Volumen Phosphorchlorür in Dampfgestalt besteht aus: Volumenverhältnisse.

$^1/_4$ Vol. Phosphordampf	$\frac{4,326}{4}$ . . .	1,0845
$1^1/_2$ „ Chlor		3,6600
		4,7445,

womit die gefundene Zahl 4,742 genau stimmt.

Da die Formel des Phosphorchlorürs PCl_3 ist, so enthält 1 Aequivalent:

3 Aeq.	Cl = 6 Vol.	14,6400
1 „	P = 1 „	4,3260
1 Aeq. PCl_3 = 4 Vol.		$\frac{18,9660}{4}$ = 4,742,

und das Aequivalentvolumen des Phosphors ist = 1 Volumen, das der Verbindung = 4 Volumina.

Phosphorchlorid.

Formel: PCl_5. Aeq. 208,5. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 14,86; Chlor 85,14.

Feste, weisse, an der Luft stark rauchende, krystallinische Masse, sehr flüchtig, obgleich erst bei 148° C. siedend. Mit Wasser zerfällt das Phosphorchlorid in Chlorwasserstoff und Phosphorsäure: Eigenschaften.

$$PCl + 5HO = 5HCl + PCl_5.$$

Das Phosphorchlorid erhält man, wenn man in Phosphorchlorür Chlorgas bis zur Sättigung einleitet.

1 Vol. Phosphorchloriddampf besteht aus: Volumenverhältnisse.

$^1/_4$ Vol. Phosphordampf . .	1,0845
1 „ Chlor	2,4400
	3,5245.

Die dafür gefundene Zahl ist 3,66.

Ein Aequivalent Phosphorchlorid enthält:

5 Aeq.	Cl = 10 Vol. . . .	24,400
1 „	P = 1 „ . . .	4,326
PCl_5	= 8 Vol. . . .	$\frac{28,726}{8}$ = 3,591.

Das Aequivalentvolumen der Verbindung ist sonach = 8 Volumina.

Digitized by Google

Phosphoroxychlorid.

Formel $P Cl_3 O_2$ oder $P \begin{cases} Cl_3 \\ O_2 \end{cases}$. Aeq. 153,5. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 20,19; Chlor 69,38; Sauerstoff 10,43.

Eigenschaften.

Diese Verbindung bildet sich durch allmähliche Zersetzung des Phosphorchlorids in schlecht verschlossenen Flaschen, und kann betrachtet werden als Phosphorchlorid, in dem 2 Aeq. Chlor durch Sauerstoff vertreten sind, oder als Phosphorsäure, in der 3 Aeq. Sauerstoff durch Chlor vertreten sind.

Farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von stechendem, zum Husten reizenden Geruch, von 1,7 specif. Gew. und 110° C. Siedepunkt.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Phosphoroxychlorid durch Destillation von durch Stehen an der Luft flüssig gewordenem und zersetztem Phosphorchlorid, und gesondertes Auffangen des bei 110° C. Uebergehenden. Noch besser erhält man das Phosphoroxychlorid durch Einwirkung organischer Stoffe, wie z. B. der Oxalsäure auf Phosphorchlorid.

Phosphor und Brom.

Die Bromverbindungen des Phosphors sind den Chlorverbindungen sehr ähnlich.

Gegen Brom verhält sich der Phosphor ähnlich wie gegen Chlor. Die Vereinigung erfolgt übrigens mit noch grösserer Heftigkeit. Die Verbindungen haben analoge Eigenschaften und sind den Chlorverbindungen proportional zusammengesetzt. Nämlich:

		P		Br
$P Br_3$	= Phosphorbromür . .	31	:	234,9
$P Br_5$	= Phosphorbromid . .	31	:	391,5
$P Br_3 O_2$	= Phosphoroxybromid .	31	:	391,5 : 16.

Das Phosphorbromür ist wie das Chlorür flüssig, das Bromid wie das Chlorid sind fest. Ueberhaupt ist die Analogie der Eigenschaften dieser Verbindungen so gross, wie die der Elemente.

Phosphor und Jod.

Phosphor und Jod vereinigen sich leicht bei gewöhnlicher Temperatur unter so starker Wärmeentwickelung, dass bei Gegenwart von Luft der Phosphor sich entzünden kann. Es scheinen die Verbindungen folgender Zusammensetzung zu existiren:

Digitized by Google

Jodverbindungen des Phosphors

	P	J
PJ_2 = Phosphorjodür	31 :	254,2
PJ_3 = Phosphorjodid	31 :	381,3
PJ_5 = Phosphorperjodid . . .	31 :	635,5.

Rein dargestellt wurden bisher das Jodür und Jodid.

Das Phosphorjodür bildet orangerothe, lange, biegsame Prismen, die bei 100° C. schmelzen und durch Wasser sogleich, analog den Chlorverbindungen des Phosphors, zersetzt werden. Sie müssen in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden. Man erhält das Phosphorjodür durch Behandlung von Phosphor mit Schwefelkohlenstoff und Jod.

Das Phosphorjodid ist eine dunkelrothe, krystallinische, etwas unter 55° C. schmelzende Masse; es ist zerfliesslich und zersetzt sich in Wasser und ebenso in feuchter Luft unter Bildung von Jodwasserstoff, phosphoriger Säure, und gelben, nicht näher studirten Flocken. Auch diese Verbindung wird durch Einwirkung von Jod auf in Schwefelkohlenstoff gelösten Phosphor erhalten.

Geschichtliches. Die Verbindungen des Phosphors mit dem Stickstoff haben besonders Liebig, Wöhler, H. Rose und Gerhardt studirt; jene des Phosphors mit Schwefel Berzelius; der Dreifach-Chlorphosphor wurde von Gay-Lussac und Thénard, der Fünffach-Chlorphosphor von H. Davy entdeckt; die Bromverbindungen wurden vorzugsweise von Löwig und Gladstone, die Jodverbindungen von Gay-Lussac und Corenwinder untersucht. Geschichtliches.

Chemische Technik und Experimente.

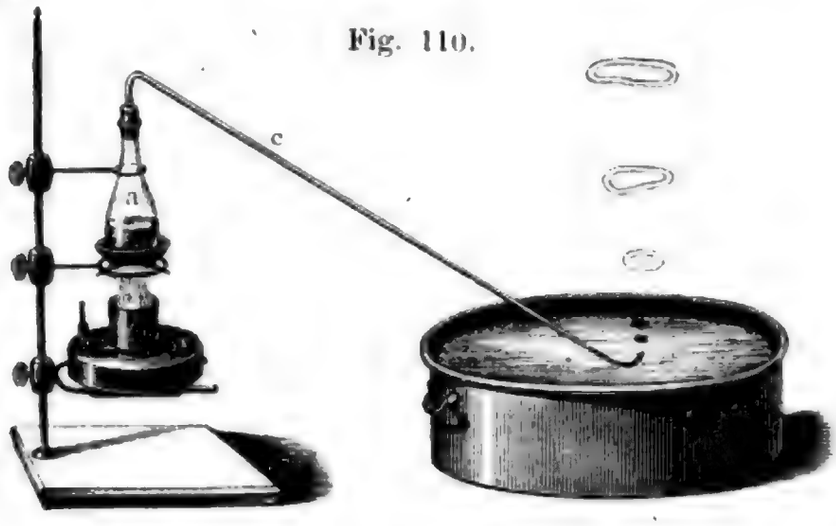
Die Darstellung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases liefert ein sehr glänzendes Vorlesungs-Experiment. Eine sehr einfache Methode dasselbe zu erhalten, ist folgende: Ein kleines, etwa zwei Unzen fassendes Kölbchen füllt man zu ¾ mit sehr concentrirter Kalilauge, bringt ein paar Stückchen Phosphor hinein, und erwärmt gelinde im Sandbade. Das Gas entwickelt sich bald, und man erkennt dies daraus, dass sich an der Mündung des Kolbens Flämmchen zeigen. Erst nachdem diese sich zeigen, befestigt man an den Kolben eine Gasleitungsröhre luftdicht, die unter das Wasser der pneumatischen Wanne taucht. Die Vorsichtsmassregel, die Gasleitungsröhre erst dann luftdicht zu befestigen, wenn die atmosphärische Luft ausgetrieben ist, darf nicht versäumt werden, weil sonst im Kölbchen eine Explosion eintreten könnte. Wenn die Gasentwickelung recht in Gang kommt, ist es kaum zu vermeiden, dass wegen des Schäumens der Kalilauge diese zum Theil übersteigt, und Phosphorpartikelchen mitführt, die möglicher Weise die Leitungsröhre verstopfen, und so eine Explosion veranlassen könnten. Es ist daher anzurathen, als Sperrflüssigkeit warmes Wasser anzuwenden, in dem etwa mit übergerissener Phosphor sogleich schmilzt. Darstellung selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases.

Jede an die Luft aus der pneumatischen Wanne tretende Gasblase entzündet sich von selbst, und verbrennt mit weisser, glänzender Flamme, während sich ein spiralig gewundener regelmässiger Ring von weissem Rauche erhebt, der ruhig in die Höhe

Digitized by Google

steigt, und sich dabei beständig erweitert. Fig. 110 versinnlicht das Experiment.

Fig. 110.



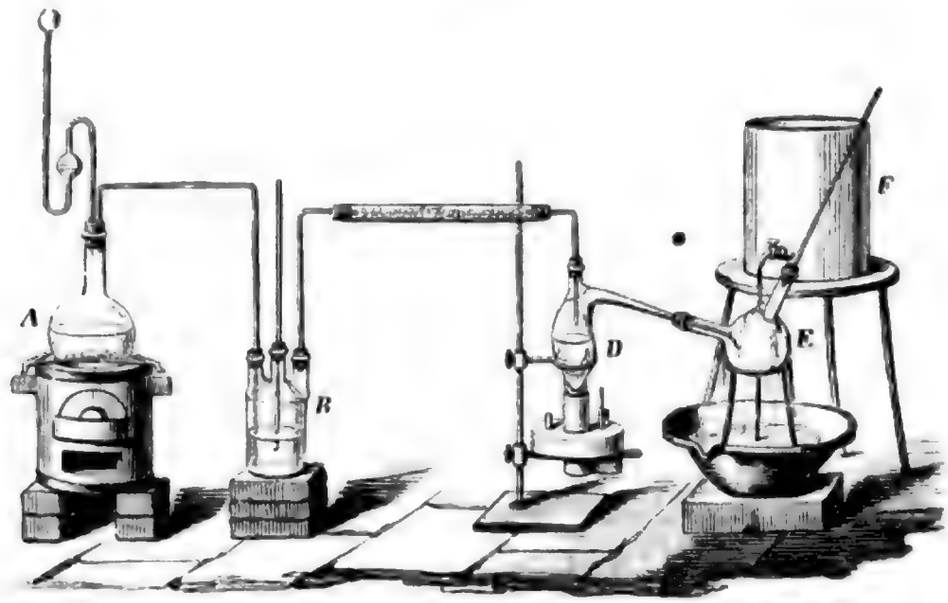
Darstellung von Phosphorchlorür und Phosphorchlorid.

Von der Bildung des selbstentzündlichen und nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases mittelst Phosphorcalcium und Phosphorkupfer wird bei diesen Verbindungen die Rede sein.

Zur Darstellung des Phosphorchlorürs, welche Gelegenheit darbietet, die Entzündung des Phosphors im Chlorgase zu zeigen, benutzt man den Apparat Fig. 111.

Auf den Boden der tubulirten Retorte *D* bringt man etwas Sand, so dass der Boden ganz davon bedeckt ist, legt darauf ein paar Stückchen Phosphor, und stellt

Fig. 111.



hierauf den Apparat zusammen. Im Kolben *A* entwickelt man Chlorgas, leitet dasselbe in die Flasche *B*, welche Wasser enthält, hierauf durch eine mit Chlorcalciumstücken gefüllte Röhre, und von da durch den Tubulus der Retorte bis nahe an die Oberfläche des Phosphors. Die Retorte ist mit der Vorlage *E* verbunden, welche während des Versuchs durch aus dem Ständer *F* abfliessendes kaltes Wasser abgekühlt wird. Um die Bildung des Chlorids zu vermeiden, erhitzt man während des Einleitens von Chlorgas die Retorte bis nahe zum Siedepunkte des Phosphors. Das Chlor befindet sich so stets in einer Atmosphäre von überschüssigem Phosphordampf, und das Phosphorchlorür destillirt in die Vorlage *E* über. Man unterbricht die Operation, bevor noch aller Phosphor verschwunden ist. Das Phosphorchlorid stellt man mittelst desselben Apparates dar; indem man in die tubulirte Retorte Phosphorchlorür bringt, und in dasselbe Chlor einleitet, verwandelt es sich in Phosphorchlorid.

Digitized by Google

Bor.

Symbol B. Aeq. 11. Specif. Gewicht 2,68.

Das Bor bietet ebenfalls ein sehr prägnantes Beispiel der Allotropie dar. Man kann es nämlich in drei von einander nicht unwesentlich verschiedenen Zuständen erhalten: als krystallisirtes, als graphitartiges und als amorphes Bor.

Bietet ein prägnantes Beispiel der Allotropie dar

1. Krystallisirtes Bor. Es ist noch nicht gelungen, das krystallisirte Bor vollkommen chemisch rein zu erhalten. So wie man es bisher erhielt, bildet es bald dunkelgranatrothe, bald honiggelbe oder lichthyacinthrothe, bald endlich auch wohl vollkommen farblose Krystalle, deren Grundform ein quadratisches Prisma ist. Die Borkrystalle besitzen Glanz und Lichtbrechungsvermögen in einem nur mit dem des Diamants vergleichbaren Grade, und deshalb zeigen sie, obgleich im Allgemeinen durchscheinend bis durchsichtig, bei sehr beträchtlicher Dicke Metallglanz. Die Härte des Bors ist sehr bedeutend und grösser wie die des Korunds; es kommt sonach das Bor in der Härte dem Diamant am nächsten. Das krystallisirte Bor widersteht bei starkem Erhitzen der Oxydation. Selbst bei der Temperatur, bei welcher der Diamant verbrennt, oxydirt es sich nur oberflächlich. Im Chlorgase erhitzt, entzündet es sich und verbrennt zu Chlorbor.

Säuren wirken auf Bor weder in der Kälte noch beim Erhitzen in bemerkbarer Weise ein. Ebensowenig Auflösungen von Alkalien; dagegen wird es von kaustischen und kohlensauren Alkalien bei Rothgluth aufgelöst.

Die verschiedenen Farben, welche die Borkrystalle zeigen, sind für dasselbe nicht wesentlich, sondern rühren, wie die Färbungen verschiedener Edelsteine und Mineralien, von geringen Beimengungen fremder Stoffe her. Die das Bor begleitenden Substanzen, die davon bisher nicht vollständig getrennt werden konnten, sind Kohlenstoff, der im krystallisirten Zustande: als Diamant, beigemengt ist, und Aluminium. Es ist wohl möglich, dass man durch die Entdeckung des krystallisirten Bors der künstlichen Darstellung des Diamants um einen Schritt näher gerückt ist.

2. Graphitartiges Bor. Bildet graphitähnliche, hexagonale, zuweilen etwas röthliche Blättchen vom Glanze des Diamants, aber vollkommen undurchsichtig.

3. Amorphes Bor. Hell chokoladefarbenes Pulver, ohne Spur von Krystallisation; in der Rothgluth bei Ausschluss des Sauerstoffs unschmelzbar; an der Luft erhitzt sehr leicht und mit grossem Glanze verbrennend, während das krystallisirte und graphitartige Bor selbst bei der

Temperatur, bei welcher der Diamant verbrennt, sich nur oberflächlich oxydirt. Gegen einige Metalle und ihre Verbindungen verhält sich das Bor als Reductionsmittel.

Die durch ein Knallgasgebläse hervorgebrachte Hitze ist nicht hinreichend das Bor zu schmelzen.

Vorkommen. Vorkommen. Freies Bor ist in der Natur bisher noch nicht gefunden. Die in der Natur vorkommende Verbindung des Bors ist die Borsäure.

Darstellung. Darstellung. Das krystallisirte Bor erhält man durch Einwirkung von Aluminium auf Borsäure in einem Kohlentiegel. Die geschmolzene Masse wird nacheinander mit Natronlauge, kochender Salzsäure und endlich einer Mischung von Salpetersäure und Flusssäure behandelt, um Aluminium, Eisen und Silicium zu entfernen. Einen Theil des Bors erhält man dabei immer als graphitartiges. Das krystallisirte Bor erhält man auch aus dem amorphen, durch Glühen von amorphem Bor mit Aluminium und Auflösen des dann ganz mit Borkrystallen durchsetzten Aluminiums in Salzsäure, wobei die Borkrystalle zurückbleiben. Das graphitartige Bor erhält man auch durch Behandlung von Fluorborkalium mit Aluminium unter Zusatz von einem Flussmittel und Auflösen des gebildeten Bor-Aluminiums in Salzsäure. Das amorphe Bor bildet sich bei der Darstellung des krystallisirten neben diesem oder durch Glühen eines Gemenges von Borsäure, Natrium und Kochsalz. Gay-Lussac und Thénard erhielten es durch Erhitzen von Borsäure mit Kalium:

$$BO_3 + 3K = 3KO + B.$$

Geschichtliches. Geschichtliches. Das Bor wurde 1807 gleichzeitig von Davy in England und von Gay-Lussac und Thénard in Frankreich entdeckt. Das krystallisirte Bor wurde erst 1856 von Wöhler und H. Sainte-Claire Déville dargestellt, wie denn diese beiden Chemiker auch die Eigenschaften des Bors näher kennen lehrten.

Bor und Sauerstoff.

Bor und Sauerstoff. Man kennt bisher nur eine Verbindung des Bors mit Sauerstoff: die Borsäure.

Borsäure.

Formel BO_3. Aeq. 35. Krystallisirt: $BO_3, 3HO$. Proc. Zusammensetzung: Bor 31,43; Sauerstoff 68,57.

Eigenschaften. Eigenschaften. Die krystallisirte Borsäure stellt weisse, schuppige, schwach perlglänzende, fettig anzufühlende, tafelartige Krystalle dar, von

Digitized by Google

schwach bitterlichem Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt sie zuerst in ihrem Krystallwasser, dann entweicht dieses (43,6 Proc.), und es bildet dann die geschmolzene Masse eine klare Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem farblosen, durchsichtigen, sehr harten Glase erstarrt, welches allmählich Risse bekommt und zerspringt. Die wasserfreie Borsäure schmilzt erst in der Rothglühhitze, verflüchtigt sich erst in Weissglühhitze und treibt in der Hitze die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen aus. Wenn sie aber mit Wasser längere Zeit gekocht wird, so verflüchtigt sich ein Theil derselben mit den Wasserdämpfen. Wird wasserfreie Borsäure längere Zeit an der Luft liegen gelassen, so wird sie undurchsichtig, weiss, zerfällt zu Pulver und verwandelt sich unter Wasseraufnahme aus der Luft in Borsäurehydrat.

Sie schmilzt zu einem Glase und verflüchtigt sich erst in der Weissglühhitze.

Die Borsäure ist in Wasser ziemlich schwierig löslich, und eine kochendheiss gesättigte Lösung derselben setzt beim Erkalten $^2/_3$ der gelösten Säure in Krystallen wieder ab. Ihre Auflösung röthet nur schwach Lackmuspapier, bräunt aber Curcumapapier. Letztere Reaction, wodurch sie mit Basen verwechselt werden könnte, wenn man ihr Verhalten gegen Lackmus unberücksichtigt lässt, ist ausserordentlich empfindlich, und dient dazu, um Spuren von Borsäure zu entdecken. Auch in Weingeist ist die Borsäure löslich. Die weingeistige Lösung der Borsäure brennt mit charakteristischer, intensiv grüner Flamme, oder was dasselbe ist, Borsäure ertheilt der Flamme des Weingeistes eine grüne Färbung. Auch diese Reaction ist sehr empfindlich.

Ihre Auflösung röthet Lackmus und bräunt Curcumapapier.

Ihre weingeistige Lösung brennt mit grüner Flamme.

Die Borsäure ist an und für sich eine schwache Säure; allein wegen ihrer Feuerbeständigkeit treibt sie beim Erhitzen die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen aus, wenn dieselben flüchtiger sind.

Die borsauren Salze sind meist schwierig auflöslich. Alle sind aber leicht schmelzbar, und befördern die Schmelzung anderer mit ihnen gemengter Körper. Aus diesem Grunde benutzt man gewisse borsaure Salze (s. Borax) als sogenannte Flussmittel, d. h. um Schmelzungen einzuleiten.

Alle borsauren Salze sind Flussmittel.

Vorkommen. Die Borsäure findet sich in der Natur theils als freie Borsäure, theils an Basen gebunden. Von den in der Natur vorkommenden Salzen der Borsäure ist das borsaure Natron noch am häufigsten vorkommend. Die freie Borsäure findet sich in den Gasen einiger Vulkane, mehreren heissen Quellen, vorzugsweise aber in den der Erde entströmenden Gasen und Dämpfen im Toscanischen: den sogenannten Maremme di Toscana. Die Gase treten aus Spalten der Erde, namentlich bei Monte Cerboli, reichlich aus, besitzen eine sehr hohe Temperatur und führen den Namen Fumarole. Sie enthalten Wasserdampf, Borsäure, Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Die Gegenwart der Borsäure in diesen Dämpfen erklärt sich aus der Eigenschaft der Borsäure, sich mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen.

Vorkommen.

Darstellung. Im Kleinen gewinnt man die Borsäure durch Vermischen einer siedendheiss gesättigten Lösung von borsaurem Natron

Darstellung.

Digitized by Google

mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure. Aus dem erkalteten Filtrate scheidet sich die Borsäure in Krystallen aus und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Auch durch Umkrystallisiren der rohen käuflichen toscanischen Borsäure aus kochender verdünnter Schwefelsäure kann man reine Borsäure gewinnen. Die rohe Borsäure wird fabrikmässig in Toscana gewonnen, indem man die Fumarolendämpfe in den sogenannten Lagoni mit Wasser in vielfache und möglichst lange andauernde Berührung bringt, wodurch die Borsäure sich im Wasser löst; durch Verdampfen dieses Wassers erhält man die rohe Borsäure.

Bor und Stickstoff.

Bor und Stickstoff.

Es ist nur eine Verbindung des Bors mit dem Stickstoff bekannt, der

Borstickstoff.

Formel BN. Aeq. 25. Proc. Zusammensetzung: Bor 43,76; Stickstoff 56,34.

Eigenschaften und Darstellung.

Eigenschaften und Darstellung. Leichtes, weisses, amorphes Pulver, unschmelzbar, beim Glühen an der Luft sich nicht verändernd, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Wasserdampf und Kali entwickeln aus dem Borstickstoff in der Glühhitze Ammoniak, unter gleichzeitiger Bildung von Borsäure:

$$BN + 3HO = BO_3 + NH_3.$$

Im reinen Zustande phosphorescirt der Borstickstoff beim Glühen an der Luft mit grünlich-weissem Lichte. Im Sauerstoffgebläse verbrennt er rasch mit grünlich-weisser Flamme zu Borsäure.

Man erhält den Borstickstoff durch Glühen von wasserfreiem, borsaurem Natron mit seinem doppelten Gewichte Salmiak im Platintiegel, und Erschöpfung des Rückstandes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Wasser. Es entsteht bei dieser Operation Borstickstoff, Chlornatrium, Wasser und Borsäure:

$$NaO, 2BO_3 + NH_4Cl = BN + 4HO + NaCl + BO_3.$$

Borstickstoff bildet sich auch direct durch Einwirkung atmosphärischer Luft auf Bor bei hoher Temperatur, und indem man über erhitztes amorphes Bor einen Strom von getrocknetem Stickoxydgas leitet. Das Bor entzündet sich dabei, verbrennt mit blendendem Lichte und verwandelt sich in ein Gemenge von Borsäure und Borstickstoff.

Bor und Schwefel.

Bor und Schwefel.

Zum Weissglühen erhitztes Bor verbrennt in Schwefeldampf mit rothem Lichte zu Schwefelbor, welches bisher aber noch nicht rein erhalten werden konnte.

Digitized by Google

Bor und Chlor.

Es ist nur eine Verbindung des Bors mit Chlor bekannt, das

Bor und Chlor.

Chlorbor.

Formel BCl_3. Aeq. 117,5. Proc. Zusammensetzung: Bor 9,28; Chlor 90,72.
Specif. Gewicht 4,035 (Atmosph. Luft = 1).

Farbloses, an der Luft dicke weisse Dämpfe bildendes, stechend-sauer riechendes Gas, welches sich in Berührung mit Wasser in Chlorwasserstoff und Borsäure verwandelt (daher das Rauchen an der Luft). Mit wenig Wasser scheint es übrigens auch ein festes Hydrat bilden zu können.

Eigenschaften, Darstellung und Volumenverhältnisse

Man erhält das Chlorbor durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Borsäure und Kohle in einem Strome von trockenem Chlorgas.

1 Vol. des Gases enthält $1\frac{1}{2}$ Vol. Chlor.

1 Vol. Chlorbor wiegt	4,035
$1\frac{1}{2}$ „ Chlor davon abgezogen . .	3,660
bleibt zurück	0,375,

welche Zahl das Gewicht des Bors, als Bordampf gedacht, ausdrückt, welches in 1 Vol. Chlorbor enthalten ist. Man hat Grund, anzunehmen, dass dieses Gewicht $\frac{1}{4}$ Vol. entspricht. Ist die Annahme richtig, so besteht ein Aequivalent Chlorborgas aus:

BCl_3,

Chlor 3 Aeq. = 6 Vol.		14,640
Bor 1 „ = 1 „		1,400
BCl_3	4 Vol.	$\frac{16,040}{4} = 4,01.$

Mit Brom bildet das Bor eine ganz ähnliche und proportional zusammengesetzte Verbindung: BBr_3.

Bor und Brom.

Bor und Fluor.

Die bisher bekannte Verbindung dieser beiden Elemente ist dem Chlorbor proportional zusammengesetzt.

Bor und Fluor

Digitized by Google

Fluorbor.

Formel BF_3. Aeq. 68,6. Proc. Zusammensetzung: Bor 15,9; Fluor 84,1.
Specif. Gewicht 2,37 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften und Darstellung.

Eigenschaften und Darstellung. Farbloses Gas von erstickendem Geruch und stark saurem Geschmack, an der Luft dicke weisse Dämpfe ausstossend, welche davon herrühren, dass das Fluorbor mit grosser Begierde aus der Luft Wasser anzieht. Wasser löst sein 700—800faches Volumen Fluorborgas auf. Die verdünnte Lösung des Gases in Wasser zersetzt sich in Borsäure und eine besondere Säure: die Borfluorwasserstoffsäure, welche wenig gekannt, wahrscheinlich aber der Kieselfluorwasserstoffsäure analog ist.

Das Fluorborgas erhält man durch sehr starkes Erhitzen eines Gemenges von Flussspath und geschmolzener Borsäure:

$$2\,BO_3 + 3\,CaF = BF_3 + (CaO, BO_3).$$

Eine concentrirte wässrige Lösung des Fluorbors gewinnt man durch Destillation eines zusammengeschmolzenen Gemenges aus gleichen Theilen Flussspath und Borax mit concentrirter Schwefelsäure.

Geschichtliches.

Geschichtliches zu den Borverbindungen. Die Borsäure wurde 1762 von Homberg aus dem Borax dargestellt, das Stickstoffbor im reinen Zustande stellte Wöhler zuerst dar, das Chlorbor wurde von Berzelius, das Fluorbor von Gay-Lussac und Thénard entdeckt.

Silicium.

(Kiesel.)

Symbol Si. Aeq. 21,3. Specif. Gewicht 2,490.

Auch das Silicium kann in zwei allotropischen Modificationen erhalten werden, als krystallisirtes und als amorphes Silicium.

Krystallisirtes Silicium.

1. Krystallisirtes Silicium. Grössere und kleinere, vollkommen undurchsichtige, metallglänzende, grauschwarze Krystallblätter, sehr ähnlich dem natürlichen und Hohofen-Graphit, fein zerrieben ein dunkelbraunes Pulver bildend.

Das Silicium ist härter als Glas, zeigt ein specifisches Gewicht von 2,49 und ist ein vollkommener Leiter der Elektricität. Bis zur Weissglühhitze in einem Strom von Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es weder, noch ändert es sein Gewicht und seinen Glanz. Auch scheint es ebenso wenig als Kohle schmelzbar zu sein. Mit kohlensaurem Kali dagegen zum Glühen erhitzt, zersetzt es unter Feuererscheinung die Kohlensäure,

Digitized by Google

scheidet daraus Kohle ab und verwandelt sich in Kieselsäure. Es wird von keiner Säure angegriffen, dagegen beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge vollständig unter Wasserstoffentwickelung aufgelöst. Im Chlorgase gelinde geglüht verbrennt das krystallisirte Silicium vollständig zu liquidem Chlorsilicium.

Amorphes Silicium.

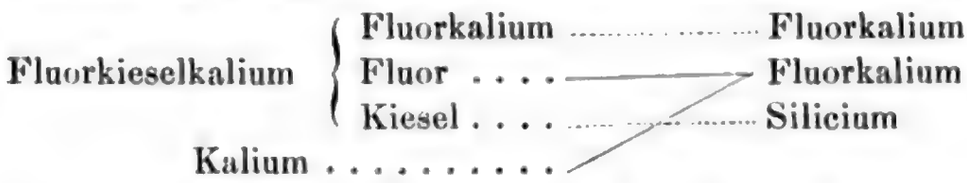
2. Amorphes Silicium. Dunkelbraunes, die Finger stark beschmutzendes Pulver. Nichtleiter der Elektricität, löslich in Flusssäure und beim Erhitzen in atmosphärischer Luft, oder im Sauerstoffgase sich leicht entzündend und theilweise zu weisser Kieselsäure verbrennend. Wird dagegen das amorphe Silicium geglüht, so wird es unlöslich in Flusssäure und verbrennt auch beim stärksten Glühen im Sauerstoffgase nicht mehr.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Silicium gehört zu den verbreitetsten Stoffen unserer Erdrinde, doch findet es sich nicht frei, sondern stets an Sauerstoff gebunden als Kieselsäure in allen drei Naturreichen: wir werden dieses Vorkommen der letzteren später ausführlich besprechen.

Darstellung.

Darstellung. Das krystallisirte Silicium erhält man durch Schmelzen eines Gemenges von Aluminium und dem 20—40fachen Gewichte wohl getrockneten Fluorkieselnatriums, oder durch Schmelzen von Aluminium mit Wasserglas und Kryolith in einem hessischen Tiegel (der Kryolith ist ein aus Fluoraluminium und Fluornatrium bestehendes Mineral); oder endlich und zwar am leichtesten durch Schmelzen eines innigen Gemenges von Fluorkieselkalium, Natrium und Zink. Die geschmolzene Masse enthält eine Verbindung von Aluminium und Silicium, und darin in grosser Menge eingeschlossenes krystallinisches Silicium. Durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure zieht man das Aluminium, durch Flusssäure gleichzeitig gebildete Kieselsäure aus. Das amorphe Silicium erhält man durch Einwirkung von Kalium auf Fluorkieselkalium. Die Theorie des Vorganges ist durch nachstehendes Schema erläutert:



Geschichtliches.

Geschichtliches. Das amorphe Silicium wurde zuerst von Berzelius 1823 dargestellt, das krystallisirte von H. Sainte-Claire Deville entdeckt und von ihm und Wöhler näher studirt.

Silicium und Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Siliciums genauer gekannt, nämlich:

	Silicium	Sauerstoff
Si_2O_3 = Siliciumoxyd . .	42,6	24
SiO_3 = Siliciumsäure . .	21,3	24

Digitized by Google

Ausserdem scheint nach den neuesten Untersuchungen von Buff und Wöhler auch noch ein Siliciumoxydul von der Formel SiO und ein Oxyd $Si_3O_4, 3HO$ zu existiren, welches vielleicht eine Doppelverbindung von $SiO . Si_2O_3 . 3HO$ ist.

Siliciumoxyd.

Dasselbe ist nur als Hydrat: $Si_2O_3, 2HO$, bekannt.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Siliciumoxydhydrat ist ein schneeweisser, leichter, voluminöser, pulverförmiger Körper, der bis auf 300° C. erhitzt werden kann, ohne sein Hydratwasser zu verlieren, stärker erhitzt aber unter Entwickelung von sich entzündendem Wasserstoffgas zu Silicium- oder Kieselsäure verbrennt.

Das Siliciumoxydhydrat ist in Wasser etwas löslich, scheint sich damit aber schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwickelung in Kieselsäure umzusetzen. Von Alkalien und von Ammoniak wird es unter Entwickelung von Wasserstoff zu kieselsaurem Kali gelöst, von Säuren aber, mit Ausnahme der Flusssäure, wird es nicht angegriffen. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es mit glänzender Feuererscheinung zu Kieselsäure.

Das Siliciumoxydhydrat ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel, indem es grosse Neigung besitzt, anderen Oxyden den Sauerstoff zu entziehen und sich in Kieselsäure zu verwandeln. So reducirt es Gold, Silber, Palladium aus ihren Auflösungen, Selen aus seleniger Säure, Tellur aus telluriger, und Schwefel aus schwefliger Säure.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Siliciumoxyd ist bisher in der Natur noch nicht aufgefunden, doch hat man es in neuester Zeit im Rückstand von der Auflösung des Roheisens in Salzsäure nachgewiesen, wobei es sich aus dem im Roheisen enthaltenen Siliciumeisen bildet.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Siliciumoxydhydrat durch Zersetzung des Siliciumchlorürs mit Wasser, welche nach folgender Formelgleichung vor sich geht:

$$Si_2Cl_3 + 5HO = Si_2O_3 . 2HO + 3HCl.$$

Stellt man eine kleine Schale mit Siliciumchlorür über eine Wasserflasche und überdeckt beide mit einer Glocke, so ist das Chlorür nach kurzer Zeit verschwunden und die Wasserflasche mit einer dicken Rinde von Oxyd bedeckt.

Siliciumsäure.

Syn. Kieselsäure. Kieselerde. Formel SiO_3. Proc. Zusammensetzung: Silicium 47,06; Sauerstoff 52,94. Specif. Gewicht des Bergkrystalls 2,6 (Wasser = 1).

Die Kieselsäure stellt sich in zwei allotropischen Modificationen dar, als krystallisirte und als amorphe Kieselsäure.

1. **Krystallisirte Kieselsäure.** Die reinste krystallisirte Kieselsäure ist das unter dem Namen Bergkrystall bekannte Mineral.

Digitized by Google

Krystallisirte Kieselsäure. Bergkrystall.

Der Bergkrystall stellt gewöhnlich farblose, vollkommen durchsichtige, grosse, dem rhomboëdrischen Systeme angehörige Krystalle dar, deren Hauptform, ein reguläres sechsseitiges Prisma, durch eine sechsseitige Pyramide zugespitzt ist. Der Bergkrystall besitzt eine bedeutende Härte, ritzt Glas, schmilzt auch in den höchsten Temperaturen unserer Oefen nicht, wohl aber im Knallgasgebläse, und ist überhaupt eine im hohen Grade unveränderliche Substanz. Er wird von allen anderen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der Flusssäure, nicht angegriffen, von letzterer aber ziemlich lebhaft. Auch caustische Alkalien wirken bei sehr hoher Temperatur darauf ein.

Amorphe Kieselsäure. Opal.

2. Amorphe Kieselsäure. Diese Modification findet sich im Mineralreiche als Opal, ein derbes, glasartiges, halbdurchsichtiges oder durchscheinendes Mineral von Glasglanz und sehr verschiedener Farbe. Die künstlich bereitete amorphe Kieselsäure stellt ein weisses, sehr leichtes, sich rauh anfühlendes und zwischen den Zähnen knirschendes Pulver dar, welches durch Glühen eine grosse Härte erlangt. In chemischer Beziehung unterscheidet sich die amorphe Kieselsäure von der krystallisirten dadurch, dass erstere von wässrigen Lösungen der kaustischen Alkalien aufgelöst wird, während dies bei der krystallisirten nicht der Fall ist.

Beide Modificationen der Kieselsäure schmelzen im Knallgasgebläse zu durchsichtigen Gläsern und sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben.

Kieselsäurehydrat.

Kieselsäurehydrat. Die Kieselsäure ist eine wirkliche Säure und verbindet sich mit Basen zu den kieselsauren Salzen, von denen die kieselsauren Alkalien in Wasser löslich sind. Versetzt man die wässrige Auflösung eines kieselsauren Alkalis mit Salzsäure oder einer anderen Säure, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer Gallerte. Diese Gallerte ist Kieselsäurehydrat, welches als solches in Wasser, in Säuren und in Alkalien in reichlicher Menge löslich ist, aber beim Trocknen sein Hydratwasser vollständig verliert und sich in amorphe Kieselsäure verwandelt. Auch durch Zersetzung von Siliciumfluorid mit Wasser erhält man gallertige Kieselsäure, d. h. Kieselsäurehydrat. Aus der Löslichkeit des Kieselsäurehydrats in Wasser erklärt sich vielleicht das Gelöstsein der Kieselsäure in Quell- und Mineralwässern in den heissen Quellen auf Island, und die allmähliche Abscheidung aus diesen in der Form des Kieselsinters.

Die Kieselsäure ist eine sehr schwache Säure, ihrer Feuerbeständigkeit wegen aber treibt sie in hoher Temperatur viele sonst stärkere Säuren aus ihren Verbindungen aus, und zersetzt in sehr hohen Hitzegraden selbst schwefelsaure Salze.

Silicate; sie gehören zu den verbreitetsten Mineralien.

Die Salze der Kieselsäure sind einbasisch und kommen in der Natur im Mineralreiche in Gestalt der sogenannten Silicate sehr häufig vor. In diesen Silicaten scheint die Kieselsäure auf verschiedene Weise gebunden zu sein, indem nämlich viele dieser Silicate auch durch die stärksten Säuren bei Kochhitze nicht zersetzt werden, während aus anderen beim Kochen mit Säuren die Kieselsäure leicht als Kieselgallerte abgeschieden wird. Die Zerlegung eines Silicats durch Säuren oder

Digitized by Google

Alkalien, wobei die Kieselsäure entweder abgeschieden wird oder sich mit dem Alkali verbindet, ist eine Operation, die man Aufschliessen nennt.

Von Fluorwasserstoffsäure werden alle Silicate zerlegt, indem sich Silico-Fluorwasserstoff und Wasser bildet. Es beruht hierauf das Aetzen des Glases durch Flusssäure.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Kieselsäure gehört zu den verbreitetsten Körpern auf der Erde, und findet sich besonders im Mineralreiche in zahlreichen Mineralien und Gebirgsarten. Alle Gesteine, in denen der Kalk nicht den Hauptbestandtheil ausmacht, bestehen zum grössten Theile aus Kieselsäure oder aus Silicaten. Krystallisirte Kieselsäure findet sich mehr oder weniger rein als Bergkrystall, Quarz, Quarzsand, Sandstein, Amethyst, in den Kieselsteinen, — die amorphe im Jaspis, Feuerstein, Chalcedon, Achat, Opal, Kieselsinter und Kieselguhr. Mineralien und Gebirgsarten, welche aus Silicaten bestehen, sind u. a. Feldspath, Hornblende, Augit, Granat, Granit und Thonschiefer. Die Kieselsäure ist ferner ein Bestandtheil aller Mineralquellen und besonders des Wassers vulkanischer Gegenden; so findet sie sich in den heissen Quellen des Reikums und im kochenden Geiser auf Island, an deren Ausflussöffnungen sich beträchtliche Incrustationen von Kieselsäure: Kieselsinter, bilden. — Auch im Pflanzenreiche ist die Kieselsäure sehr verbreitet, indem die Asche wohl aller Pflanzen geringe Mengen von Kieselsäure enthält. In erheblicher Menge findet sich die Kieselsäure in den Halmen der grösseren Gräser, in den Halmen der Cerealien, im Schachtelhalme, Bambusrohr, in der glänzenden Rinde des sogenannten spanischen Rohrs und in gewissen Equisetaceen, so *Equisetum hiemale* und *arvense*. Wegen des grossen Kieselsäuregehaltes der Asche dieser Pflanzen (über die Hälfte des Gewichts der Asche von Equisetum besteht aus Kieselsäure) wird dieselbe häufig zum Schleifen und Poliren benutzt. Im Thierreiche tritt zwar die Kieselsäure mehr zurück, doch findet sie sich auch hier in erheblicher Menge als Bestandtheil des Panzers gewisser Infusorien; das Residuum der Verwesung dieser Thiere ist der Kieselguhr oder die Infusorienerde, wie sie z. B. bei Berlin und bei Oberohe in der Lüneburger Haide vorkommt. Die Lüneburger Infusorienerde enthält 87 Proc. Kieselsäure. In den höheren Thierclassen findet sich die Kieselsäure vorzüglich in den Vogelfedern, in welchen sie bei den körnerfressenden Vögeln oft an 40 Proc. der Asche der Federn ausmacht, ausserdem auch in den Haaren der Thiere und des Menschen. Auch in den übrigen Geweben und im Blute der Thiere ist Kieselsäure nachgewiesen, jedoch nur in äusserst geringen Spuren.

Im Mineralreiche bildet sie zahlreiche Mineralien.

Im Pflanzenreiche findet sie sich in grösserer Menge in den Halmen der Cerealien und gewisser Equisetaceen.

Im Thierreiche besonders in Infusorienpanzern und den Vogelfedern.

Darstellung.

Darstellung. Chemisch reine Kieselsäure im amorphen Zustande erhält man, indem man eine Auflösung von kieselsaurem Kali oder Natron mit Salzsäure versetzt, wobei sich die Kieselsäure als Hydrat abscheidet. Man verdunstet zur Trockne und nimmt den Rückstand mit kochendem

Digitized by Google

Wasser auf: es bleibt amorphe Kieselsäure zurück, die gewaschen, getrocknet und geglüht wird. Auch durch Zersetzung von Siliciumfluorid mit Wasser kann die Kieselsäure erhalten werden.

Silicium und Wasserstoff.

Siliciumwasserstoffgas.

Zusammensetzung und Formel noch nicht festgestellt.

Eigenschaften. Farbloses Gas, welches sich an der Luft von selbst entzündet und mit weisser Flamme unter Erzeugung eines weissen Rauches verbrennt. Mit Sauerstoffgas gemengt, explodirt es unter Feuererscheinung. Lässt man das Siliciumwasserstoffgas aus der Mündung einer Glasröhre herausbrennen und hält in die Flamme eine Schale von weissem Porzellan, so bilden sich auf letzterer braune Flecken von amorphem Silicium. Die durch Verbrennung des Siliciumwasserstoffgases gebildete Kieselsäure bildet, wie beim Phosphorwasserstoff, schöne ringförmige Nebel. Durch eine Röhre geleitet, die an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, setzt es einen spiegelnden Anflug von amorphem Silicium in der Röhre ab. In Wasser und Salzwasser ist das Siliciumwasserstoffgas unlöslich, und von verdünnter Schwefel- und Salzsäure wird es nicht verändert. Durch Aetzkali wird es unter Vermehrung seines Volumens zersetzt, und im Chlorgase entzündet es sich.

Eigenschaften.

Es ist ein selbstentzündliches Gas.

Bildung und Darstellung. Das Siliciumwasserstoffgas bildet sich bei der elektrolytischen Zerlegung des Chlorkaliums, Chlornatriums, Chlorammoniums, Eisen- und Manganchlorürs, und des Chloraluminiums bei Anwendung von einem Aluminium als positiver Pol, welches siliciumhaltig ist, wobei sich das Aluminium rasch auflöst und sich von seiner Oberfläche Gasblasen erheben, welche ein Gemenge von Wasserstoff- und Siliciumwasserstoffgas sind. Auch bei der Auflösung von siliciumhaltigem Aluminium in verdünnter Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich neben viel Wasserstoff auch etwas Siliciumwasserstoff, reichlich aber, wenn man die bei der Darstellung von Magnesium nach Deville's Verfahren erhaltene Schlacke mit Salzsäure behandelt. Ist die Salzsäure so weit verdünnt, dass sie das Aluminium nur wenig angreift, so entsteht unter Mitwirkung des Stromes sogleich eine Entwickelung von Wasserstoff- und Siliciumwasserstoffgas. Eine andere Methode seiner Darstellung und namentlich seiner Reindarstellung im grösseren Maassstabe fehlt noch.

Bildung und Darstellung.

Silicium und Salzbildner.

Das Silicium vereinigt sich mit den Salzbildnern zu Verbindungen, die den Oxyden proportional zusammengesetzt scheinen. So bildet es mit Chlor:

Digitized by Google

$Si_2 Cl_3$ = Siliciumchlorür,
$Si\ Cl_3$ = Siliciumchlorid,

und wahrscheinlich auch eine Chlorverbindung nach der Formel $Si_3 Cl_4$ zusammengesetzt.

Mit Brom und Jod bildet es analoge Verbindungen, und wahrscheinlich auch mit Fluor.

Siliciumchlorür.

Ist nur in Verbindung mit Salzsäure, als Siliciumchlorür-Chlorwasserstoff: $Si_2 Cl_3 . 2 H Cl$, bekannt.

Eigenschaften.

Farbloses, sehr leichtes, bewegliches Liquidum von heftigem Geruch, an der Luft stark rauchend und Alles mit einem weissen Hauche belegend. Es siedet bei 42° C., und hat ein specifisches Gewicht von 1,65.

Sein Dampf, sehr leicht entzündlich, brennt angezündet mit grünlicher Flamme zu Kieselsäure und Salzsäure. Durch ein glühendes Rohr geleitet, wird es in amorphes Silicium, in Siliciumchlorid und Chlorwasserstoff zersetzt. Von Wasser wird es momentan unter starker Erhitzung in Chlorwasserstoffsäure und Siliciumoxydhydrat zersetzt.

Das Siliciumchlorür bildet sich, wenn man krystallinisches Silicium in einem Strome von Chlorwasserstoffgas nicht ganz bis zum Glühen erhitzt.

Siliciumchlorid.

Formel $Si Cl_3$ Aeq. 127,5. Proc. Zusammensetzung: Silicium 16,71; Chlor 83,29. Specif. Gewicht 1,52 (Wasser = 1).

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Siliciumchlorid stellt ein sehr dünnflüssiges, farbloses Fluidum dar, welches an der Luft saure, weisse Dämpfe ausstösst und bei 59° C. siedet.

In Berührung mit Wasser zersetzt es sich in Chlorwasserstoff und Kieselsäure: $Si Cl_3 + 3 H O = 3 H Cl + Si O_3$. Man erhält das Siliciumchlorid durch Erhitzen von Silicium in einem Strome von Chlorgas, oder indem man ein Gemenge von Kieselsäure und Kohle im Chlorgasstrome glüht.

Volumenverhältnisse.

Volumenverhältnisse. Die Dampfdichte des Chlorsiliciums wurde = 5,9 gefunden. Man weiss ferner, dass 1 Vol. Siliciumchlorid 2 Vol. Chlor enthält; denn wenn man zur doppelten Dichtigkeit des Chlors: 2,44 . 2 = 4,88, die Menge Silicium rechnet, welche der Proportion 83,29 : 16,71 entspricht: 83,29 : 16,71 = 4,88 : x = 0,98, so würde 1 Vol. Siliciumchlorid:

2 Vol. Chlor	4,88
1/3 „ Silicium . . .	0,98
	5,86

verdichtet enthalten, was mit der gefundenen Zahl nahe übereinstimmt.

Wenn aber Siliciumchlorid $SiCl_3$ ist, so enthält ein Aequivalent Siliciumchlorid:

3 Aeq. Cl	= 6 Vol.	. . .	14,64
1 „ Si	= 1 „	. . .	2,94
1 Aeq. $SiCl_3$	= 3 Vol.	. . .	$\frac{17,58}{3} = 5,86.$

Das Aequivalentvolumen des Siliciumchlorids wäre sonach 3 Vol., jenes des Siliciums 1 Vol.

Die Bromverbindungen des Siliciums sind denen des Chlors sehr ähnlich; das Siliciumjodür aber ist ein fester, dunkelrother, schmelzbarer Körper, der an der Luft stark raucht, und durch Verdunsten seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff in dunkelrothen Krystallen erhalten wird. Es ist nur in Verbindung mit Jodwasserstoff bekannt (SiJ_3, 2 HJ).

Siliciumfluorid.

Formel SiF_3. Aeq. 78,3. Proc. Zusammensetzung: Silicium 26,99; Fluor 73,01. Specif. Gewicht 3,57 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften. Das Siliciumfluorid ist ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft dicke weisse Dämpfe ausstossendes Gas, welches durch starken Druck liquid erhalten werden kann. Eigenschaften.

Mit Wasser zersetzt es sich sogleich; die Zersetzung ist eigenthümlicher Art; es scheidet sich nämlich gallertige Kieselsäure aus, und es bleibt eine eigenthümliche Säure gelöst. Der Analogie mit dem Siliciumchlorid nach müsste $SiF_3 + 3\,HO$ $3\,HF$ und SiO_3 geben, in Wirklichkeit aber tritt bei der Zersetzung ein Theil unzersetzten Fluorsiliciums an den durch die Zersetzung gebildeten Fluorwasserstoff, und bildet damit die

Kieselfluorwasserstoffsäure: $2\,(SiF_3)\,.\,3\,HF$. Kieselfluorwasserstoff.

Diese Säure, zweckmässiger vielleicht Silicofluorwasserstoff genannt, ist demnach eine Doppelverbindung, entstanden aus der chemischen Vereinigung von 2 Aeq. Siliciumfluorid mit 3 Aeq. Fluorwasserstoff, und ihre Bildung bei der Zersetzung des Siliciumfluorids durch Wasser erfolgt nach der Formelgleichung:

$$3\,SiF_3 + 3\,HO = SiO_3 + [2\,(SiF_3)\,.\,3\,HF]$$ Silicofluorwasserstoffsäure.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine stark saure Flüssigkeit, beim Erhitzen sich vollständig verflüchtigend, welche mit Basen eine eigenthümliche Classe von Salzen bildet, indem der Wasserstoff durch eine äquivalente Menge Metall ersetzt wird. So ist das Kieselfluorkalium z. B.: $2\,(SiF_3)\,.\,3\,KF$, und seine Bildung erfolgt nach der Formelgleichung: $2\,(SiF_3)\,.\,3\,HF + 3\,KO = 2\,(SiF_3)\,.\,3\,KF + 3\,HO$.

Darstellung des Siliciumfluorids.

Darstellung des Siliciumfluorids. Das Siliciumfluorid erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Fluorcalcium und Kieselsäure mit concentrirter Schwefelsäure. Statt der Kieselsäure kann auch Glaspulver genommen werden. Glas ist nämlich ein Silicat. Das Gas muss über Quecksilber aufgefangen werden.

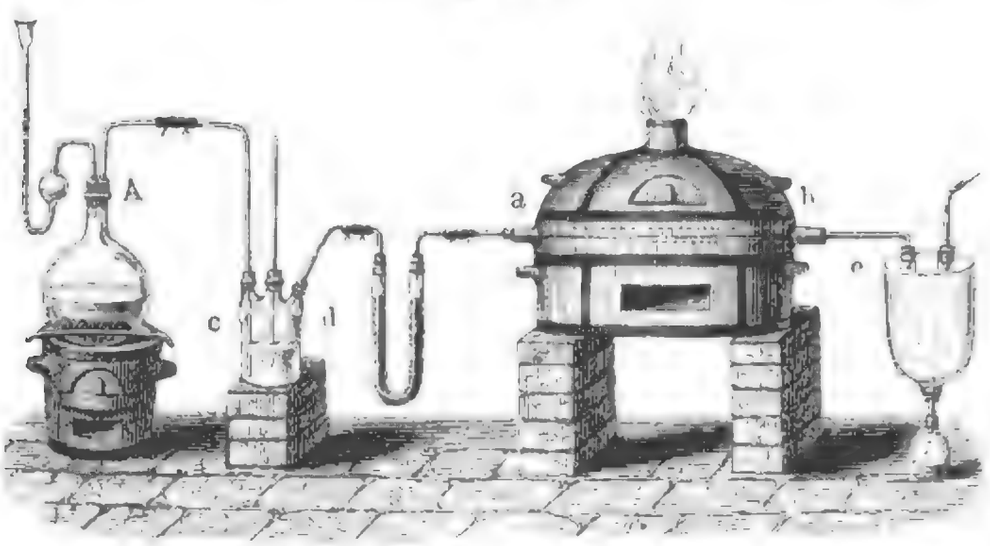
Geschichtliches.

Geschichtliches zu den Siliciumverbindungen. Scheele und Bergmann studirten besonders in der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts die Kieselsäure. Das Siliciumwasserstoffgas, Siliciumchlorür und die übrigen Haloide des Siliciums wurden 1857 von Buff und Wöhler entdeckt und dargestellt. Das Siliciumchlorid aber war schon von Berzelius, das Siliciumfluorid von Priestley und das Siliciumbromid von Pierre studirt.

Chemische Technik und Experimente.

Zur Darstellung des Siliciumchlorids dient der in Fig 112 abgebildete Apparat. Man mischt die Kieselsäure mit ihrem gleichen Gewichte Kienruss recht innig, und fügt so viel Oel zu, dass das Ganze einen festen Teig bildet, den man zu Kugeln

Fig. 112.



formt. Man rollt diese Kugeln in Kohlenstaub, glüht sie im verschlossenen Tiegel, und bringt sie hierauf in das quer durch einen Ofen gesteckte Porzellanrohr *a b*. Das aus *A* entwickelte Chlorgas wird in *c* gewaschen, und in *d* getrocknet, und streicht über das im Porzellanrohr zum Glühen erhitzte Gemenge. Das Ableitungsrohr *e* führt die Dämpfe des Siliciumchlorids in ein U-förmiges Glasrohr, welches in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz steht, und an seinem unteren Theile einen Schnabel besitzt, der in die trockene Flasche mündet, worin man das Chlorsilicium aufsammeln will. Von aufgelöstem überschüssigem Chlorgas befreit man das Chlorsilicium durch Schütteln mit etwas Quecksilber. Bei der Rectification geht es dann vollkommen rein über.

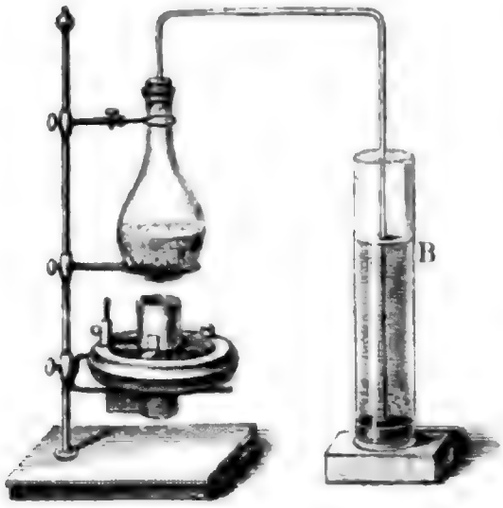
Zur Darstellung von Fluorsilicium erhitzt man gleiche Theile Flussspath und Glaspulver mit 6—8 Thln. concentrirter Schwefelsäure, und leitet das sich entwickelnde Gas über Quecksilber. Der dazu dienende Apparat ist ein gewöhnlicher Gasentwickelungsapparat, bestehend aus einem Kolben und einer Leitungsröhre, welche aber

beide vor dem Versuch sorgfältig getrocknet sein müssen, da bei Gegenwart von Feuchtigkeit das Fluorsilicium sich zersetzt.

Um diese Zersetzung zu zeigen, benutzt man den Apparat Fig. 113.

Man entwickelt das Fluorsilicium auf die gewöhnliche Weise und bringt das Ende der vollkommen trockenen Leitungsröhre in eine in dem Cylinder *B* den Boden desselben etwa $^1/_2$ Zoll bedeckende Quecksilberschicht; erst, wenn die Leitungsröhre in das Quecksilber taucht, füllt man den Cylinder mit Wasser. Würde man die Mündung der Glasröhre unmittelbar unter Wasser bringen, so würde das Innere derselben davon benetzt, und die Ausscheidung der Kieselgallerte ginge schon in der Glasröhre selbst vor sich, und würde leicht eine Verstopfung derselben herbeiführen. Aus demselben Grunde darf man auch die Leitungsröhre nicht durch das Wasser in die Quecksilberschicht tauchen, sondern man giesst das Wasser erst auf das Quecksilber, wenn das Ende der Röhre eingetaucht ist.

Fig. 113.



Jede Gasblase tritt sonach zuerst in das Quecksilber und gelangt von da in das Wasser, wo sogleich die Zersetzung und die Ausscheidung der Kieselsäure stattfindet. Dieser Versuch erläutert die gallertige Ausscheidung der Kieselsäure in sehr prägnanter Weise. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit ist verdünnte Kieselfluorwasserstoffsäure.

Kohlenstoff.

Symbol C. Aeq. 6. Specif. Gewicht: des Diamants 3,52, des Graphits 2,09 — 1,8.

Allotropie des Kohlenstoffs

Der Kohlenstoff bietet in ähnlicher, aber noch ausgesprochenerer Weise wie der Phosphor und andere Elemente ein Beispiel der Allotropie dar, und die allotropischen Modificationen dieses Elementes sind derart verschieden in ihren Eigenschaften, dass nur die absolute Identität der Verbindungen, welche sie eingehen, dazu berechtigt, in ihnen ein und dasselbe Element mehr oder weniger rein anzunehmen. Reiner Kohlenstoff sind: 1. der Diamant, 2. der Graphit. Aber auch die sogenannte organische Kohle, das Residuum der Verbrennung organischer Körper bei beschränktem Luftzutritt, besteht im Wesentlichen aus Kohlenstoff.

Diamant.

1. Diamant. Der Diamant ist vollkommen reiner krystallisirter Kohlenstoff. Derselbe bildet meist farblose und durchsichtige, wohl ausgebildete Krystalle, deren Grundform ein reguläres Octaëder ist. Die gewöhnlichste Form ist aber eine abgeleitete, nämlich ein Triakisoctaëder. Die Krystalle des Diamants sind sehr vollkommen spaltbar

Digitized by Google

in der Richtung der Kernflächen, besitzen einen sehr lebhaften Glanz und ein sehr beträchtliches Lichtbrechungsvermögen, daher das dem Diamant bekanntlich zukommende ausgezeichnete Farbenspiel. Der Diamant kommt zuweilen auch in gefärbten Krystallen vor, deren Farbe vom Gelben bis ins Dunkelbraune ziehen kann. Auch blaue, grüne und rosenrothe Diamanten werden, obgleich sehr selten, gefunden. Es ist nicht entschieden, wodurch diese verschiedenen Färbungen bedingt werden; doch scheinen sie nach einigen Beobachtungen von sehr geringen Mengen beigemengter färbender Verunreinigungen herzurühren. Eine Eigenthümlichkeit der Diamantkrystalle ist es ferner, dass die Flächen derselben nicht eben, sondern meist etwas convex sind, wodurch natürlich die Kanten gleichfalls gekrümmt erscheinen. Das Pulver des Diamants erscheint dunkelgrau, in sehr feinem Zustande beinahe schwarz. Die Diamante, so wie sie in der Natur gefunden werden, sind meist rauh und wenig ansehnlich, und es kommt ihr charakteristischer Glanz und ihr „Wasser", d. h. ihr Farbenspiel, gewöhnlich erst nach der Operation des Schleifens zur vollen Anschauung. Der Diamant ist von allen Körpern der härteste und ritzt daher alle übrigen, so namentlich auch die Silicate, z. B. Glas; aus diesem Grunde wird er zum Schneiden des Glases benutzt. Da der Diamant in der Härte von keinem anderen Körper übertroffen wird, so kann er auch nur durch sein eigenes Pulver, den Diamantbord, geschliffen werden. Der Diamant ist Nichtleiter der Elektricität, wird aber beim Reiben selbst elektrisch.

Der Diamant ist der härteste aller Körper.

Bei Luftabschluss mit unseren gewöhnlichen Feuerungsmitteln erhitzt, gelingt es nicht, den Diamant zu schmelzen oder gar zu verflüchtigen. Wird er aber zwischen die Kohlenspitzen einer starken galvanischen Batterie gebracht, so verändert er sein Ansehen, wird grau, metallisch glänzend, zerreiblich, und ist in eine den sogenannten Cokes vollkommen ähnliche Masse von graphitähnlichem Aussehen verwandelt.

kann in Graphit verwandelt werden.

2. Graphit. Auch der Graphit oder das sogenannte Reissblei ist reiner krystallisirter Kohlenstoff, allein Krystallform und Eigenschaften sind von denen des Diamants verschieden. Der Graphit krystallisirt nämlich in hexagonalen Tafeln und Blättchen, welche dem hexagonalen Systeme angehören, oder er bildet derbe, blättrig schuppige Massen, bisweilen von faseriger Textur. Der Graphit besitzt eine grauschwarze Farbe, einen metallischen Glanz, ist vollkommen undurchsichtig, färbt grau ab (daher seine Anwendung zu den sogenannten Bleistiften), und besitzt eine nahezu zehnmal geringere Härte als der Diamant, ist sonach sehr weich. Auch sein specifisches Gewicht ist geringer als das des Diamants. Während das specifische Gewicht des Diamants 3,5 beträgt, ist das des Graphits = 2,5 — 1,8. Während ferner der Diamant Nichtleiter der Elektricität ist, ist der Graphit Leiter derselben. Der natürlich vorkommende Graphit enthält gewöhnlich etwas Eisen, zuweilen auch Silicium beigemengt.

Graphit.

Digitized by Google

3. Organische Kohle. Alle sogenannten organischen Stoffe, d. h. die den Pflanzen- und Thierorganismus zusammensetzenden Materien, enthalten als wesentlichen Bestandtheil Kohlenstoff, ausserdem noch Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Werden derartige organische Stoffe stark erhitzt, so werden sie bekanntlich zerstört, indem die letztgenannten Elemente derselben mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft und unter sich mannigfache flüchtige Verbindungen eingehen, die bei der angewandten Hitze entweichen. Bei ungehindertem Zutritt der Luft wird auch der Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt, und entweicht als solche; bei gehindertem Zutritte der Luft aber bleibt seiner Schwerverbrennlichkeit wegen der grösste Theil des Kohlenstoffs als sogenannte Kohle, ein Gemenge von Kohlenstoff mit gewissen Kohlenwasserstoffverbindungen, und den anorganischen Stoffen, die die Asche organischer Körper bilden, zurück. Organische Kohle

Der von diesen Verunreinigungen befreite und durch Verbrennung organischer Körper künstlich dargestellte Kohlenstoff ist entweder ein mattes schwarzes Pulver (Russ), oder er bildet schwarze bis graue, mehr oder weniger glänzende compacte oder poröse Massen, welche vollkommen amorph und undurchsichtig sind, und ein sehr verschiedenes specifisches Gewicht besitzen. Künstlich dargestellter reiner Kohlenstoff.

Die allen drei Modificationen des Kohlenstoffs: dem Diamant, dem Graphit und der organischen Kohle, gemeinschaftlich zukommenden Eigenschaften sind folgende: Alle drei Modificationen sind vollkommen geruch- und geschmacklos, bei keiner Temperatur schmelzbar oder verflüchtigbar, sonach bei Abschluss der Luft vollkommen feuerbeständig und in allen bekannten Lösungsmitteln gänzlich unauflöslich. Bei Luftzutritt stark erhitzt, verbrennen sie mehr oder weniger leicht zu Kohlensäure. Graphit und Diamant sind viel schwieriger verbrennlich, als die verschiedenen Arten organischer Kohle; sie verbrennen nur in reinem Sauerstoffgase bis zum Glühen erhitzt, während die Holzkohle z. B. an der Luft erhitzt zu Kohlensäure verbrennt. Auch die Wärmeleitungsfähigkeit zeigt bei den verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs graduelle Unterschiede, indem die organische Kohle der bei Weitem schlechteste Wärmeleiter ist. Die schlechte Wärmeleitung der Holzkohle z. B. ist der Grund, warum man ein Stück Kohle, welches am einen Ende bis zum lebhaftesten Glühen erhitzt ist, am andern Ende in der Hand halten kann, ohne irgend eine merkliche Wärmeempfindung zu verspüren. Allen allotropischen Modificationen des Kohlenstoffs gemeinsame Eigenschaften

Verschiedene Arten der organischen Kohle. Die gewöhnlicheren Arten der organischen Kohle, wie sie durch Glühen oder durch einen eigenthümlichen Verwesungsprocess organischer, namentlich pflanzlicher Stoffe gebildet werden, als solche aber, wie bereits oben bemerkt, noch keineswegs reinen Kohlenstoff darstellen, sind: die Holzkohle, die Thierkohle (das sogenannte Beinschwarz), die Torfkohle und die fossilen Kohlen, worunter man Braunkohle, Steinkohle, Anthra- Verschiedene Arten der organischen Kohle

Digitized by Google

cit und die sogenannten Cokes (durch Destillation von empyreumatischen Stoffen befreite Steinkohle) begreift.

Das äussere Aussehen dieser verschiedenen Kohlearten ist sehr verschieden, und im Wesentlichen von dem Aggregatzustande und der Structur der Stoffe abhängig, woraus sie entstanden. So zeigt die gewöhnliche Holzkohle noch genau die Structur des Holzes, und es lassen sich darin die Jahresringe, der faserige Bau des Holzes, noch genau unterscheiden. Die gewöhnliche Holzkohle enthält ausser Kohlenstoff etwa 1 Proc. Wasserstoff und zwischen 1 bis 4 Proc. Asche. Sie wird im Grossen durch die Verkohlung des Holzes, die Torfkohle in ähnlicher Weise aus dem Torf gewonnen. Die Thierkohle oder das sogenannte Beinschwarz ist Kohle, erhalten durch Glühen von Knochen, Blut oder anderen thierischen Substanzen. Sie zeigt meist ein geschmolzenes Ansehen, ist glänzend und schwerer verbrennlich als Holzkohle. Sie ist ein Gemenge von Kohlenstoff und Knochenerde (phosphorsaurem Kalk) und enthält ausserdem noch Stickstoff, der erst in sehr hoher Temperatur weggeht.

Holzkohle.

Thierkohle.

Die fossilen Kohlen: Braunkohle, Steinkohle und Anthracit, sind Mineralien, die aus einem dem Verkohlungsprocesse in seiner Wirkung ähnlichen, aber zu seiner Vollendung Jahrtausende erfordernden Verwesungsprocesse organischer Körper entstanden sind, und in Folge dessen wir gewaltige Anhäufungen von Bäumen und Pflanzen überhaupt zwischen geschichteten Steinen als sogenannte Kohlenlager, als Anthracit, Steinkohle oder Braunkohle eingeschlossen finden.

Fossile Kohlen: Bildung derselben.

Die fossilen Kohlen ordnen sich ihrem relativen Alter nach, mit den jüngsten beginnend, wie folgt: 1. Braunkohle, 2. Steinkohle, 3. Anthracit. Obgleich nun aber die Braunkohle die jüngste der natürlichen Kohlen ist, so ist dieselbe allen Thatsachen nach lange vor menschlicher Zeit als Holzmasse abgelagert, und es lässt sich daraus auf das Alter der Steinkohle und des Anthracits ein ungefährer Schluss ziehen. Der Kohlenstoffgehalt der fossilen Kohlen geht ihrem Alter parallel. Er beträgt bei der Braunkohle zwischen 60 bis 70, bei der Steinkohle zwischen 76 bis 90 und bei dem Anthracit von 94 bis 98 Proc.

Ihr relatives Alter.

Cokes (Kohks) nennt man die Kohlen, welche beim Glühen der Steinkohle zurückbleiben, und welche daher hauptsächlich als Nebenproduct bei der Leuchtgasbereitung erhalten werden. Sie sind gute Wärme- und Elektricitätsleiter.

Cokes.

Diese fossilen Kohlen dienen namentlich als Feuerungsmaterial zur Erzeugung hoher Hitzegrade, bedürfen aber, um zu brennen, eines sehr guten Zuges. Auch zur Leuchtgasbereitung finden sie Anwendung.

Russ (Kienruss, Lampenruss) ist mehr oder weniger reiner Kohlenstoff, wie er aus Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff (sogenannten Kohlenwasserstoffen) abgeschieden wird, wenn man selben den Wasserstoff entzieht. Hierbei scheidet sich der Kohlenstoff in Gestalt von zarten Flocken, welche eben der Russ sind, ab. Die gewöhnlichste

Russ.

Methode, derartigen Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff zu entziehen, besteht in ihrer Verbrennung bei gehindertem Luftzutritt und möglichst niederer Temperatur, wobei vorzugsweise der Wasserstoff, als der leichter verbrennliche Theil, verbrennt, der Kohlenstoff aber abgeschieden wird. Die chinesische Tusche enthält als Hauptbestandtheil einen sehr feinen Lampenruss.

Alle diese Arten sogenannter organischer Kohle sind in ihren Eigenschaften modificirt durch die in ihnen enthaltenen Beimengungen, ihren Aggregatzustand, ihren Ursprung u. s. w. Alle nehmen Theil an den jeder Art von Kohlenstoff gemeinsamen Charakteren.

Eigenthümliches Verhalten der Pflanzen- und Thierkohle

Die Pflanzen- (Holz-) und Thierkohle aber zeigen gewisse höchst merkwürdige Eigenthümlichkeiten, die den anderen Kohlenstoffmodificationen und Kohlearten, wie der Steinkohle etc., abgehen.

gegen Gase,

Der Holz- und Thierkohle kommt nämlich ein sehr grosses Absorptionsvermögen für Gase zu, welches so bedeutend ist, dass ein Volumen Kohle 35 bis 90 Volumina Gas zu verschlucken vermag. Die Holzkohle besitzt diese gasabsorbirende Kraft in höherem Grade als die Thierkohle, und es scheint dieselbe in geradem Verhältnisse zu ihrer Porosität zu stehen. In ähnlicher Weise und meist wohl gerade in Folge ihrer gasabsorbirenden Eigenschaft absorbirt sie Riechstoffe und Wasserdampf, und dabei tritt eine so bedeutende Temperaturerhöhung auf, dass grössere Massen fein zertheilten Kohlenpulvers sich von selbst entzünden können. Nicht allein Gase und Riechstoffe absorbirt die Kohle, sondern sie wirkt auch fäulnisswidrig, in einer bisher noch nicht genügend erklärten Weise; hierauf beruht ihre Anwendung als Conservationsmittel für Fleisch, des Wassers bei Seereisen, durch Aufbewahrung desselben in innen oberflächlich verkohlten Tonnen, als Heil- und Reinlichkeitsmittel bei fauligen Wunden und Geschwüren (Kohlenkissen) u. s. w.

gegen Riech- und Fäulnissstoffe,

gegen Farbstoffe, Bitterstoffe und andere organische Materien, so wie gegen Metalloxyde.

Noch merkwürdiger aber ist ihre Eigenschaft, aus Lösungen verschiedener Stoffe diese ihren Lösungsmitteln mehr oder weniger vollständig zu entziehen und auf sich zu fixiren. Zu diesen Stoffen gehören namentlich Farbstoffe, Alkaloide, Bitterstoffe und Metalloxyde. Ihrer Eigenschaft halber, gefärbten Auflösungen die Farbstoffe zu entziehen, wird die Thierkohle, welcher diese Eigenschaft in höherem Grade zukommt, als der Holzkohle, als Entfärbungsmittel im Grossen, vorzugsweise bei der Zuckerraffination, angewendet. Von der Eigenschaft, gewisse Stoffe ihren Lösungen zu entziehen, macht man ferner Anwendung zum sogenannten Entfuseln des Weingeistes, bei dem chemischen Nachweise des in Lösungen enthaltenen Strychnins u. dgl. m.

Die Kohle gehört zu den unveränderlichsten Substanzen, die wir kennen. Sie kann z. B. Jahrhunderte im Erdboden verweilen, ohne sich zu verändern. Aus diesem Grunde pflegt man Pfähle, welche in die Erde gerammt werden sollen, an dem Ende, welches in die Erde kommt, oberflächlich zu verkohlen.

Digitized by Google

Wenn Kohle mit Metalloxyden einer sehr starken Hitze ausgesetzt wird, so werden die Oxyde zu Metallen reducirt, während gleichzeitig Kohlensäure gebildet wird. Auch anderen Oxyden vermag die Kohle bei höherer Temperatur einen Theil ihres Sauerstoffs zu entziehen. Sie findet daher vielfach als Reductionsmittel Anwendung. Obgleich sonach bei gewöhnlicher Temperatur die Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff = 0 ist, wie aus ihrer Unveränderlichkeit an der Luft hervorgeht, so steigert sich bei höherer Temperatur diese Affinität so sehr, dass der Kohlenstoff den Sauerstoff anderen Körpern, wie Metalloxyden, ganz oder zum Theil zu entziehen vermag. Auch auf die Oxyde nicht metallischer Elemente wirkt der Kohlenstoff reducirend; so wird die Schwefelsäure z. B. beim Erhitzen mit Kohle zu schwefliger Säure reducirt.

Die organische Kohle ist in höherer Temperatur ein kräftiges Reductionsmittel.

Vorkommen. Der Kohlenstoff ist, wie bereits oben näher auseinandergesetzt wurde, ein in der Natur sehr verbreitetes Element. Im reinen Zustande als Diamant findet er sich relativ selten, und zwar vorzugsweise in Brasilien, Ostindien und auf Borneo. Er kommt hier theils eingewachsen in Conglomerat und dem Itacolumit (einem quarzreichen Glimmerschiefer) vor, theils lose im Alluvium, welches von der Zerstörung älterer Gebirgsmassen herstammt, und im Sande der Flüsse. — Der Graphit findet sich unter dem Namen Wasserblei oder Reissblei in abgerundeten Massen in Gängen des Ur- und Uebergangsgebirges, namentlich im Granit, Gneiss und Urkalk. Die wichtigeren Fundorte des Graphits sind Borrowdale, Passau, Marbach und Yps. Die Modification des Kohlenstoffs, welche wir Graphit nennen, bildet sich aber auch beim Schmelzen des Eisens mit Kohle im Hohofenbetrieb (Hohofengraphit), wo er sich beim Erstarren der Masse zum Theil in grossen Krystallen ausscheidet. Im Pflanzen- und Thierreiche findet sich der Kohlenstoff als Bestandtheil aller sogenannten organischen, den Pflanzen- und Thierorganismus bildenden Verbindungen, ist also hier ebenso allgemein verbreitet, wie das Pflanzen- und Thierreich selbst. Die fossilen Kohlen bilden eine eigene geognostische Formation der neptunischen oder sedimentären Gebilde: die Steinkohlenformation. Dieselbe ist über alle Theile der Erde, selbst über die kältesten Erdstriche verbreitet, besonders mächtig tritt sie aber in England, am Rhein und an der Ruhr, und in Sachsen und Schlesien auf.

Vorkommen.

Darstellung. Es ist bisher noch nicht gelungen, den Diamant künstlich darzustellen. Graphit dagegen kann durch Weissglühen von 2 Thln. Eisenfeile, 1 Thl. Braunstein und 1 Thl. Kienruss erhalten werden. Sehr reinen amorphen Kohlenstoff erhält man durch längeres Glühen von Lampenruss im bedeckten Tiegel.

Darstellung.

Geschichtliches. Der Kohlenstoff wurde als eigenthümliches Element von Lavoisier zuerst angenommen und im reinen Zustande im Diamant erkannt. Die Verflüchtigung des Diamants im Fo-

Geschichtliches.

Digitized by Google

cus des Brennspiegels wurde schon 1694 von der Florentiner Akademie wahrgenommen.

Verbindungen des Kohlenstoffs.

Verbindungen des Kohlenstoffs.

Da der Kohlenstoff ein Bestandtheil aller organischen Verbindungen ist, so ergibt sich hieraus selbstverständlich eine kaum übersehbare Zahl von Verbindungen des Kohlenstoffs, die eigentlich hier nun abgehandelt werden müssten. Aus Zweckmässigkeitsgründen ist man aber übereingekommen, alle Kohlenstoffverbindungen, die den Charakter organischer Stoffe an sich tragen, für sich gesondert abzuhandeln, und zwar in der organischen Chemie, welche als die Lehre von den organischen Kohlenstoffverbindungen definirt werden kann. Wir werden daher hier nur diejenigen Kohlenstoffverbindungen besprechen, welche in das oben erörterte Bereich nicht fallen, oder doch wenigstens ebenso gut hier wie dort abgehandelt werden können.

Kohlenstoff und Sauerstoff.

Kohlenstoff und Sauerstoff.

Mit Sauerstoff verbindet sich der Kohlenstoff in mehreren Verhältnissen. Wir handeln hier nur zwei Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff ab. Diese beiden Verbindungen sind:

	C	O
CO = Kohlenoxyd	6	8
CO_2 = Kohlensäure	6	16.

Wir wollen mit letzterer Verbindung beginnen.

Kohlensäure.

Formel: CO_2. Aeq. 22. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 27,68; Sauerstoff 72,32. Specif. Gew. 1,529 (Atmosph. Luft = 1). Absol. Gew. 1000 CC. wiegen 1,967 Grm.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen stellt die Kohlensäure ein farbloses Gas von schwach säuerlichem, prickelndem Geruch und Geschmack dar, welches um die Hälfte schwerer als die atmosphärische Luft ist, und Lackmustinctur schwach und vorübergehend röthet.

der gasförmigen Kohlensäure.

Das Kohlensäuregas ist weder brennbar, noch unterhält es die Verbrennung brennender Körper; selbe verlöschen darin augenblicklich. Auch den Respirationsprocess der Thiere vermag es nicht zu unterhalten und Thiere und Menschen ersticken daher darin. In solcher Menge eingeathmet, in der es gerade nicht erstickend wirkt, oder auch wohl in Lösung durch den Magen in den Organismus gebracht, äussert es be-

Digitized by Google

stimmte Wirkungen. Es ruft eine Art Trunkenheit, Schwindel, ja Ohnmachten, Kopfschmerz und Betäubung hervor.

Das Kohlensäuregas ist in Wasser in bedeutender Menge löslich. Bei 0° und 0,760 mm Barometerstand absorbirt 1 Vol. Wasser 1,7967 Vol. Kohlensäuregas; mit der Temperaturerhöhung des Wassers nimmt aber die Absorptionsfähigkeit desselben für Kohlensäure in stetigem Verhältnisse ab. So absorbirt 1 Vol. Wasser von 15° C. nur noch 1,002 Vol. Kohlensäuregas. Bei stärkerem Drucke dagegen verhalten sich die absorbirten Kohlensäuremengen dem Drucke einfach proportional. Hieraus erklärt sich, warum kohlensäurehaltige Mineralquellen, welche, aus grosser Tiefe kommend, unter starkem Drucke zu Tage treten, mehr Kohlensäuregas enthalten, als den Absorptionsverhältnissen für gegebene Temperaturen und normalen Druck entspricht. Derlei mit Kohlensäure übersättigte Wässer lassen nach aufgehobenem höheren Drucke den Ueberschuss ihrer Kohlensäure unter der Erscheinung des sogenannten Perlens wieder entweichen.

Aqua carbonata.

Die Auflösung des Kohlensäuregases in Wasser, künstlich bereitet *Aqua carbonata* genannt, besitzt einen säuerlich prickelnden, erfrischenden Geschmack, und färbt Lackmuspapier nach Art schwacher Säuren weinroth. Die Röthung des Papiers verschwindet aber beim Trocknen an der Luft wieder. Beim Stehen an der Luft, oder rascher beim Kochen, verliert die *Aqua carbonata* ihr sämmtliches Gas. Dasselbe gilt von den natürlichen kohlensäurehaltigen Wässern: den Mineralquellen, dem Brunnenwasser, und den kohlensäurehaltigen moussirenden Getränken: dem Champagner, Bier, der Brauselimonade. Das Perlen und Schäumen dieser Getränke beruht auf dem Entweichen eines Theils der in ihnen enthaltenen Kohlensäure.

Die Kohlensäure ist ein coërcibles Gas. Bei einer Temperatur von 0° und einem Drucke von 36 Atmosphären verdichtet sie sich zu einer Flüssigkeit. Bei einer Temperatur von — 10° C. erfolgt diese Verdichtung schon bei einem Druck von 27, und bei einer Temperatur von — 30° C. bei einem solchen von 18 Atmosphären.

Eigenschaften der liquiden.

Die liquide Kohlensäure ist eine farblose, vollkommen durchsichtige, sehr bewegliche, mit Wasser nicht mischbare und darauf ölartig schwimmende Flüssigkeit. Der Ausdehnungscoëfficient der liquiden Kohlensäure ist ausserordentlich gross und sogar bedeutender, wie der des Gases. Das specifische Gewicht der liquiden Kohlensäure beträgt bei — 8° C.: 0,98, bei + 27° C.: 0,72. Die flüssige Kohlensäure verdunstet enorm rasch, und erzeugt dabei eine so grosse Verdunstungskälte, dass die Temperatur auf — 79° C. sinkt.

der festen Kohlensäure.

Feste Kohlensäure. Wird die liquide Kohlensäure bis auf — 70° C. abgekühlt, oder lässt man sie verdunsten, wobei, wie soeben bemerkt wurde, die Temperatur bis auf — 79° C. sinkt, so erstarrt sie zu einer festen, schneeähnlichen Masse.

Die feste Kohlensäure ist eine weisse, schneeähnliche oder auch wohl glasartige, feste Masse, welche ein schlechter Wärmeleiter ist, und daher und wegen ihrer niedrigen Temperatur nur langsam an der Luft verdunstet. Bei — 57° C. schmilzt sie und übt dann einen Druck von 5 Atmosphären aus. Für jeden Thermometergrad steigt der Druck, welchen ihr Dampf ausübt, beinahe um eine Atmosphäre. Wenn man sie nicht fest zusammendrückt, kann man die feste Kohlensäure eine Weile in der Hand halten, weil durch das fortwährende Verdampfen sich um die feste Masse eine Gasschicht bildet, welche die unmittelbare Berührung mit der Haut beeinträchtigt. Drückt man sie aber fest zwischen den Fingern, so empfindet man einen Schmerz, wie wenn man ein glühendes Eisen berührt hätte, und es bildet sich eine Brandblase.

Mittelst der festen Kohlensäure kann man sehr beträchtliche Temperaturerniedrigungen erzielen. Vermischt man nämlich die feste Kohlensäure mit Flüssigkeiten, welche sich mit ihr nicht chemisch vereinigen, bei so niedriger Temperatur auch nicht erstarren und selbst sehr flüchtig sind, wie z. B. mit Aether, einer erst in der organischen Chemie näher zu beschreibenden Flüssigkeit, so kann man mit einem derartigen Gemische Pfunde von Quecksilber in wenig Minuten zum Gefrieren bringen, und unter Umständen (bei raschem Evacuiren unter der Luftpumpe) eine Temperatur von — 100° C. erzielen.

Die Kohlensäure kann sonach alle drei Aggregatzustände annehmen.

Die Kohlensäure ist eine wirkliche Säure und verbindet sich mit Basen zu wohlcharakterisirten Salzen. Sie ist aber eine der schwächsten Säuren und wird daher aus ihren Verbindungen durch die meisten übrigen Säuren ausgetrieben. Weil sie im freien Zustande gasförmig ist, so erfolgt, wenn eine ihrer Verbindungen durch eine stärkere Säure zersetzt wird, die Erscheinung des sogenannten **Aufbrausens**.

Die Kohlensäure ist eine schwache Säure.

Auf der Löslichkeit oder Unlöslichkeit ihrer Verbindungen mit Basen beruhen mehrere für die Kohlensäure charakteristische Erscheinungen. Das Kohlensäuregas wird nämlich von Kalilösung, oder auch wohl von festem Kali, vollständig und rasch absorbirt, eine Thatsache, von der man praktische Anwendung macht, wenn es sich darum handelt, die Kohlensäure aus einem Gasgemenge zu entfernen, oder ihr Volumenverhältniss zu bestimmen. Die Absorption der Kohlensäure durch Kali beruht darauf, dass sich die Kohlensäure mit dem Kali chemisch vereinigt, und zwar zu einem Salze, welches in vorhandenem Wasser sich auflöst, bei Abwesenheit von Wasser aber fest ist. Kohlensäuregas in Kalkwasser geleitet, bewirkt darin sogleich Trübung und bald die Bildung eines weissen Niederschlags. Diese Eigenschaft der Kohlensäure, Kalkwasser zu trüben, benutzt man vorzugsweise zur Erkennung der Kohlensäure, indem sie sich dadurch von anderen Gasen unterscheidet. Sie beruht darauf, dass sich die Kohlensäure, falls sie nicht im Ueberschusse einwirkt, mit dem im Kalkwasser enthaltenen Kalke zu einem

wird von Kali absorbirt

und trübt Kalkwasser.

Digitized by Google

unlöslichen und daher niederfallenden Salze, zu kohlensaurem Kalk vereinigt.

Reduction der Kohlensäure durch Kohle, durch Kalium u. Natrium.

Beim Glühen mit Kohle wird der Kohlensäure ein Theil ihres Sauerstoffs entzogen und sie in Kohlenoxyd verwandelt. Wird aber Kohlensäuregas über zum Glühen erhitztes Kalium- oder Natriummetall geleitet, so entziehen diese Metalle der Kohlensäure ihren Sauerstoffgehalt vollständig und scheiden daraus schwarze, pulverförmige Kohle ab. Kein anderer Körper vermag aus der Kohlensäure auf ähnliche Art Kohle abzuscheiden. Dieser Versuch ist vorzugsweise deshalb interessant, weil er lehrt, dass in dem farblosen Gase: der Kohlensäure, wirklich Kohle enthalten ist.

Bildung und Vorkommen.

Bildung und Vorkommen. Die Bildung der Kohlensäure ist eine sehr mannigfache, und es gehört daher diese Verbindung zu den verbreitetsten in der Natur. Kohlensäure bildet sich bei der Verbrennung des Kohlenstoffs: des Diamants, Graphits und der gewöhnlichen Kohle; bei der Verbrennung aller organischen, weil kohlenstoffhaltigen, Körper, daher bei dem Brennen jedes Lichtes, jeder Cigarre, des Holzes in unseren Oefen u. s. w.; bei der Verwesung der organischen Körper, einem Vorgange, welcher in seinem Wesen, der Verbrennung sehr ähnlich, ohne bemerkbare Licht- und Wärmeentwickelung vor sich geht und sehr lange Zeiträume beansprucht, bei anderen Oxydationen und Zersetzungen organischer Körper: bei der Fäulniss derselben, und bei der Gährung zuckerhaltiger Pflanzensäfte und des Zuckers überhaupt. Kohlensäure bildet sich ferner bei der Einwirkung gewisser Sauerstoffverbindungen auf kohlenstoffhaltige Körper, beim Kochen der Kohle mit Schwefelsäure oder Salpetersäure, bei der Einwirkung salpetersaurer Salze auf kohlenstoffhaltige Substanzen, beim Verbrennen des Kohlenoxydes, bei dem Respirationsprocess und beim Stoffwechsel überhaupt der Thiere und Menschen, endlich bei im Erdinnern vor sich gehenden, häufig noch nicht näher erklärten vulkanischen Processen und bei der Zersetzung kohlensaurer Salze durch Hitze oder durch stärkere Säuren, sowie beim Glühen von Metalloxyden mit Kohle.

Als Gas im freien Zustande findet sich die Kohlensäure in der Natur vor Allem in der atmosphärischen Luft, und zwar dem Volumen nach etwa 0,04 Proc. derselben betragend, in grösserer Menge in der Ausathmungsluft, etwa 4—5 Proc. derselben ausmachend, ferner als Bestandtheil der gasförmigen Hauttranspiration. In geschlossenen Räumen, wo viele Menschen geathmet haben, oder wo Verbrennungs- oder Gährungsprocesse stattfinden, in Theatern, grossen Versammlungssälen, in Gruben, Schächten, Gährungskellern sammelt sie sich zuweilen in solcher Menge an, dass nachtheilige Wirkungen auf den Organismus eintreten, das Athmen erschwert wird und selbst Erstickungs- und Betäubungszufälle eintreten können. Grosse Quantitäten Kohlensäuregases durch vulkanische Thätigkeit im Erdinnern gebildet, entströmen an gewissen Stellen durch Ritzen und Spalten dem Erdboden, so bei Trier, Brohl und ande-

ren Punkten der Rheingegend (bei Brohl entströmen der Erde dem Gewichte nach in 24 Stunden etwa 600 Pfd. Kohlensäure), bei Eger, Pyrmont (Dunsthöhle), bei Neapel (*Grotta canina*, Hundsgrotte) und an mehreren anderen Orten in der Nähe des Vesuvs, ja sie wird in allen Kellern Neapels in reichlicher Menge angetroffen, und in länger verschlossen gewesenen ist sie so mächtig, dass hineintretende Personen sofort betäubt niederstürzen. In Italien nennt man die Stellen, wo sie dem Erdboden entströmt, Mofetten. Bei der Dunsthöhle in Pyrmont und der Hundsgrotte in Neapel zeigt sich die eigenthümliche Erscheinung, dass Menschen darin ohne sonderliche Beschwerde herumgehen können, während ein Hund oder eine Katze darin sehr bald an Erstickung zu Grunde geht. Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem bedeutenden specifischen Gewichte des Kohlensäuregases, in Folge desselben sammelt es sich vorzugsweise am Boden der Höhle an, und bildet auf demselben eine unsichtbare, nur bis zu einer gewissen Höhe heraufreichende Schicht, kleinere Thiere gerathen daher mit ihrem Kopfe in den Bereich dieser Schicht und ersticken darin. Auch von den noch thätigen Vulkanen wird Kohlensäure in ungeheurer Menge ausgestossen, so namentlich von den südamerikanischen. Wo die Kohlensäure unter der Erde unter hohem Druck mit Wasser in Berührung kommt, wird sie von diesem oft in beträchtlichen Mengen absorbirt, und solches Wasser bildet dann, an irgend einer Stelle zu Tage tretend, jene Art von Mineralquellen, welche Säuerlinge oder Sauerbrunnen, bei einem Gehalte von kohlensaurem Eisenoxydul aber Eisensäuerlinge oder Stahlquellen genannt werden. Der Kohlensäuregehalt dieser Säuerlinge ist verschieden und abhängig: 1. von der Temperatur der Quellen; 2. von der Wassertiefe des Quellenschachtes, und 3. von der Meereshöhe der Quellen. Zu den bekanntesten derartiger Säuerlinge gehört jener von Selters. Geringe Mengen von Kohlensäure enthält ferner alles Brunnen- und Quellwasser. In Verbindung mit Basen in der Form kohlensaurer Salze ist die Kohlensäure ebenfalls ausserordentlich verbreitet, hauptsächlich mit Kalk verbunden als Kalkstein, Marmor, Kreide, Dolomit ganze Gebirgszüge bildend, auch im Thierreiche findet sich der kohlensaure Kalk häufig, so bestehen die Austernschalen, die Eierschalen, die Muscheln, die Perlen ganz oder zum grössten Theile aus kohlensaurem Kalk.

Kohlensäureexhalationen.

Dunsthöhle, Hundsgrotte, Mofetten.

Säuerlinge und Stahlquellen.

Darstellung. Man erhält das Kohlensäuregas einfach durch Zersetzung eines kohlensauren Salzes, am besten des kohlensauren Kalks mit einer stärkeren Säure, Salzsäure oder Salpetersäure. Wenn letztere Säure zur Zersetzung gewählt wird, so erfolgt sie nach beistehender Formelgleichung:

Darstellung.

$$CaO, CO_2 + NO_5 = CaO, NO_5 + CO_2.$$

Bei Anwendung von Salzsäure:

$$CaO, CO_2 + HCl = CaCl + CO_2 + HO.$$

Das entweichende Gas kann über Quecksilber oder Wasser aufgefangen werden. Die liquide und feste Kohlensäure wird mittelst eigener

Digitized by Google

Compressionsapparate dargestellt. Die *Aqua carbonata*: mit Kohlensäure übersättigtes Wasser, wird durch Einpressen von Kohlensäuregas in mit Wasser gefüllte Gefässe mittelst Compressionspumpen künstlich gewonnen.

Volumenverhältnisse.

Volumenverhältnisse.

Wenn man Kohlenstoff in reinem Sauerstoffgase verbrennt, so erfährt das ursprüngliche Gasvolumen keine Veränderung, woraus folgt, dass die Kohlensäure ein ihrem eigenen Volumen gleiches Volumen Sauerstoff enthalten und daher eine Verdichtung stattfinden muss.

1 Vol. Kohlensäure wiegt . . 1,5290
1 „ Sauerstoff „ . . 1,1056.

In 1,5290 Gewichtstheilen Kohlensäure sind mithin 1,1056 Sauerstoff enthalten; ziehen wir diese Zahl von 1,5290 ab, so erhalten wir als Rest die Zahl 0,4234, welche das Gewichtsverhältniss des Kohlenstoffs in 1,5290 Kohlensäure angibt.

1,5290 Gewichtstheile Kohlensäure enthalten sonach:

1,1056 Gewichtstheile Sauerstoff,
0,4234 „ „ Kohlenstoff.

Da nun in der Kohlensäure, deren Formel CO_2 ist, auf 1 Aeq. Kohlenstoff 2 Aeq. Sauerstoff enthalten sind, und das Volumen eines Aequivalentes Sauerstoff = 1 ist, so sind in einem Aequivalente Kohlensäure zwei Volumina Sauerstoff enthalten. Da ferner mit 1,1056 Sauerstoff 0,4234 Kohlenstoff verbunden sind, so müssen folgerichtig mit $1{,}1056 \times 2 = 2{,}2112$, d. h. 2 Vol. Sauerstoff, 0,8468 Kohlenstoff verbunden sein. Nun ist

2 Aeq. Sauerstoff = 2 Vol. . . 2,2112
1 „ Kohlenstoff = 1 „ . . 0,8468

1 Aeq. Kohlensäure 2 Vol. . . $\frac{3{,}0580}{2} = 1{,}529.$

Indirecte Bestimmung des specifischen Gewichts des Kohlenstoffdampfes.

Nimmt man nun an, dass sich 2 Vol. Sauerstoff mit 1 Vol. Kohlenstoffdampf zu 2 Vol. Kohlensäuregas verdichten, so wäre das Aequivalentvolumen des Kohlenstoffs = 1 Volumen und wöge 0,8468. Wir hätten sonach mit Zugrundelegung einiger Voraussetzungen, und des specifischen Gewichtes des Kohlensäure- und Sauerstoffgases, auf indirectem Wege das specifische Gewicht des Kohlenstoffs im gasförmigen Zustande, des Kohlenstoffdampfes, hypothetisch bestimmt, obgleich es noch nicht gelungen ist, den Kohlenstoff gasförmig zu erhalten, sonach eine directe Bestimmung seiner Dampfdichte bisher unmöglich war. Wir

Digitized by Google

werden aber weiter unten sehen, dass diese so berechnete Zahl eine Correctur verlangt.

Geschichtliches. Schon Paracelsus und van Helmont kannten das sich bei der Gährung und beim Brennen des Kalks entwickelnde Gas; näher untersucht wurde es zuerst von Black, von dem es den Namen fixe Luft erhielt. Lavoisier aber ermittelte erst seine Zusammensetzung. Geschichtliches.

Praktische und physiologische Bemerkungen. Da die Kohlensäure sich bei so verschiedenartigen Vorgängen in so bedeutenden Mengen entwickelt und irrespirabel ist, so können, wenn von Menschen Räume betreten werden, in denen sie sich in bedeutender Menge angehäuft hat, leicht Unglücksfälle die Folge sein. Namentlich gilt dies von Gährungskellern u. dgl. Ehe man solche Räume betritt, pflegt man sich von der Qualität der darin enthaltenen Luft gewöhnlich dadurch zu überzeugen, dass man an einer Stange befestigt eine brennende Kerze in den Raum senkt, oder auch wohl brennendes Stroh hineinwirft. Verlischt die Kerze oder das Stroh, so ist die Luft so mit Kohlensäure geschwängert, dass der Raum nicht ohne Gefahr betreten werden kann. Allein es ist dabei zu bemerken, dass eine Kerze erst dann verlischt, wenn die Luft den vierten Theil ihres Volumens Kohlensäure enthält, eine Luft aber, welche nur 2 Proc. Kohlensäure enthält, sonach eine Menge, bei der jeder Körper fortfährt zu brennen, mehrere Stunden eingeathmet, beunruhigende Zufälle veranlassen kann. Die Entfernung der Kohlensäure aus solchen Räumen bewirkt man, wo es angeht, am einfachsten durch Ventilation, oder durch Substanzen, welche die Kohlensäure chemisch binden, wie gelöschter Kalk, oder Ammoniakflüssigkeit. Es möchte die Frage entstehen, woher es kommt, dass die atmosphärische Luft, trotz der ungeheuren Quantitäten Kohlensäure, welche ihr durch die mannigfaltigsten Processe zugeführt werden, dennoch so geringe Quantitäten Kohlensäure enthält. Diese Frage fällt mit der ihrer constanten Zusammensetzung überhaupt zusammen und wurde bereits weiter oben (S. 141) berührt. Die Kohlensäure ist ein Nahrungsmittel für die Pflanzen. Die Pflanzen athmen Kohlensäure ein, entziehen sonach selbe der Luft und zersetzen sie in ihrem Organismus in der Art, dass sie den Kohlenstoff derselben zurückbehalten und den Sauerstoff zum Theile wieder der Luft zurückgeben. Die Thätigkeit der Pflanzen ist sonach in Bezug auf das Verhältniss zur atmosphärischen Luft der der Thiere gerade entgegengesetzt. Die Thiere verschlechtern die Luft, indem sie ihr fortwährend Sauerstoff entziehen und Kohlensäure zuführen (die ausgeathmete Luft enthält 100 mal mehr Kohlensäure, wie die eingeathmete), die Pflanzen dagegen stellen das Gleichgewicht wieder her, indem sie der Luft Kohlensäure entziehen und namentlich unter dem Einflusse des Sonnenlichtes Sauerstoff entbinden. Indem die Pflanzen die zur Ernährung der Thiere nöthigen Substanzen fortwährend erzeugen, und zwar aus den Materien, welche die Thiere entweder in Gasform in die Atmosphäre, oder in flüs- Praktische und physiologische Bemerkungen.

Digitized by Google

siger oder fester Form in ihren Excrementen abscheiden, erscheinen sie einerseits als unentbehrlich für den Bestand lebender Wesen auf unserer Erde, und andererseits als Regulatoren der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, deren Unveränderlichkeit zunächst durch sie bedingt ist. Das Kohlensäuregas findet eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Technik und in der Medicin. Man benutzt es zur Darstellung des Bleiweisses und anderer kohlensaurer Salze, es findet als Gas in Form von sogenannten Gasbädern als Heilmittel Anwendung, und wird zur künstlichen Darstellung von Mineralwässern, sowie von moussirenden erfrischenden Getränken benutzt Die natürlichen Mineralwässer ahmt man künstlich nach, indem man Wasser mit Kohlensäure sättigt, nachdem man in selbem alle die Salze aufgelöst hat, welche in dem natürlichen enthalten sind, und zwar in den gleichen Gewichtsverhältnissen, in denen sie sich in dem natürlichen finden. Mittelst sogenannter gaserzeugender Apparate stellt man sich in neuester Zeit erfrischende moussirende Getränke dar, wie die sogenannte Brauselimonade (*Limonade gazeuse*), das Sodawasser (*Soda water*) u. a. m. Bier und Champagner sind ebenfalls kohlensäurereiche Getränke. Ihre Bereitung kann aber erst in der organischen Chemie näher besprochen werden.

Kohlenoxyd.

Formel CO Aeq. 14. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 42,86; Sauerstoff 57,14. Specif. Gewicht 0,9674 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses, in Wasser nahezu unlösliches permanentes Gas, welches etwas leichter wie die atmosphärische Luft ist, und mit brennenden Körpern in Berührung, mit blassblauer charakteristischer Farbe zu Kohlensäure verbrennt. Das Kohlenoxyd unterhält nicht nur allein nicht den Respirationsprocess der Thiere, sondern es wirkt positiv schädlich wie ein narkotisches Gift. In einer Luft, welche nur einige Procente Kohlenoxyd enthält, stirbt ein Thier sehr bald. Von diesem Gase rührt hauptsächlich die tödtliche Wirkung des Dampfes brennender Kohlen in geschlossenen Räumen her, und ebenso das Kopfweh und die Betäubung, die die Folge des Verweilens in einem Zimmer sind, in welchem sich bei schlechter Ventilation glühende Kohlen befinden, oder in welchem die Ofenklappe geschlossen wurde, bevor noch die Kohlen auf dem Heerde zu glühen aufhörten.

Ist ein narkotisches Gift, und Grund der tödtlichen Wirkung des Kohlendunstes.

Das Kohlenoxyd ist ein indifferentes Gas und verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Kohlenoxyd bildet sich überall da, wo Kohle bei gehindertem Luftzutritte und Ueberschuss der Kohle verbrennt, namentlich beim Verbrennen höherer Kohlenschichten, wo die durch die Ver-

Digitized by Google

brennung der unteren Kohlenschichten gebildete Kohlensäure bei ihrem Durchgange durch die oberen glühenden Schichten zu Kohlenoxyd reducirt wird, und erst an der Oberfläche, da wo das Gasgemenge mit der Luft in Berührung kommt, das Kohlenoxyd, wenn die Temperatur noch hoch genug ist, zu Kohlensäure verbrennt. Die bekannte blassblaue leckende Flamme, welche man so häufig über Kohlenfeuern bemerkt, rührt von dieser Verbrennung des Kohlenoxydes her.

Darstellung. Man erhält das Kohlenoxyd, indem man einen langsamen Strom von Kohlensäure über glühende Kohlen leitet, die sich in einem Porzellan- oder Glasrohr befinden: $CO_2 + C = 2\,(CO)$. Die Kohlensäure nimmt sonach ebenso viel Kohlenstoff auf, als sie bereits enthält. Auch durch Glühen von Kreide (kohlensaurem Kalk) mit Kohle gewinnt man Kohlenoxyd. Am leichtesten aber erhält man es durch Erhitzen von Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure. Die Oxalsäure ist ein erst in der organischen Chemie näher zu beschreibendes Oxyd des Kohlenstoffs, dessen Zusammensetzung im wasserfreien Zustande durch die Formel C_2O_3 ausgedrückt wird. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure wird der Oxalsäure zuerst ihr Hydratwasser entzogen und dann zerfällt sie in Kohlensäure und Kohlenoxyd: $C_2O_3 = CO_2 + CO$. Die Kohlensäure entfernt man, indem man das entweichende Gas durch Kalilösung leitet. Darstellung.

Volumenverhältnisse.

Wenn man Kohlenoxyd durch Sauerstoffgas zu Kohlensäure verbrennt, so beträgt das Volumen der entstandenen Kohlensäure genau so viel, wie das Volumen des Kohlenoxydgases. 1 Vol. Kohlenoxydgas nimmt $^1/_2$ Vol. Sauerstoff auf und gibt 1 Vol. Kohlensäuregas. Im Kohlenoxydgas ist also der Kohlenstoff mit halb so viel Sauerstoff dem Volumen nach verbunden, wie in der Kohlensäure. Volumenverhältnisse.

Die Dichtigkeit des Kohlenoxyds ist	0,9674
davon abgezogen die halbe Dichtigkeit des Sauerstoffs .	0,5528
so bleibt als Rest . . .	0,4146

die Zahl, welche das Gewicht des mit 0,5528 Gew.-Thln. Sauerstoff in 0,9674 Gew.-Thln. oder einem Volumen Kohlenoxydgas verbundenen Kohlenstoffs ausdrückt. Nun ist aber die Formel des Kohlenoxyds CO. Da nun das Aequivalentvolumen des Sauerstoffs = 1 ist, so haben sich im Kohlenoxydgase 1 Vol. Sauerstoff mit 1 Vol. Kohlenstoffdampf ohne Verdichtung vereinigt und das Aequivalentvolumen des Kohlenoxydgases ist sonach = 2 Volumina. Mit Zugrundelegung dieser Voraussetzungen haben wir daher:

Digitized by Google

1 Aeq. Kohlenstoff = 1 Vol. 0,4146 × 2 = 0,8292
1 „ Sauerstoff = 1 „ 1,1056 = 1,1056

1 Aeq. Kohlenoxyd = 2 Vol. . . . . $\frac{19348}{2} = 0{,}9674.$

Corrigirte Zahl für das specifische Gewicht des Kohlenstoffs im gasförmigen Zustande.

Nach dieser Entwickelung wäre sonach das specifische Gewicht des Kohlenstoffdampfes = 0,8292; im Obigen (S. 284) haben wir es aber zu 0,8468 gefunden. Diese Differenz rührt daher, weil wir bei der Berechnung das gefundene specifische Gewicht der Kohlensäure zu Grunde gelegt haben, nämlich 1,529. Versuche haben aber gelehrt, dass die Kohlensäure dem Mariotte'schen Gesetze schon bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr genau folge, sondern einen wesentlich verschiedenen Ausdehnungscoëfficenten besitze. Legt man das mit Berücksichtigung dieser Abnormität reducirte und corrigirte specifische Gewicht des Kohlensäuregases zu Grunde, nämlich 1,5210, so haben wir 1,5210 — 1,1056 = 0,4154, und es wäre demnach das specifische Gewicht des Kohlenstoffdampfes 0,4154 × 2 = 0,8308, eine Zahl, welche mit der aus dem Kohlenoxyd berechneten sehr nahe übereinstimmt. Damit stimmt auch die aus den respectiven Aequivalenten berechnete Zahl. Das Aequivalent des Sauerstoffs wird sich nämlich zum Aequivalent des Kohlenstoffs verhalten, wie das specifische Gewicht des Sauerstoffs zum specifischen Gewichte des Kohlenstoffdampfes. Führen wir diese Proportion aus, so haben wir $\frac{6 . 1{,}1056}{8} = 0{,}8292$, und diese Zahl nehmen wir gegenwärtig als die richtige für das specifische Gewicht des Kohlenstoffdampfes an.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Kohlenoxyd wurde von Priestley 1799 entdeckt.

Chemische Technik und Experimente.

Um die gasabsorbirende Kraft der Holzkohle anschaulich zu machen, füllt man einen Glascylinder über Quecksilber mit Ammoniakgas, nimmt hierauf mittelst einer Zange eine glühende Kohle aus dem Ofen, taucht sie rasch unter das Quecksilber der pneumatischen Wanne, um sie auszulöschen, und bringt sie, ohne sie wieder aus dem Quecksilber herauszunehmen, in den mit Ammoniakgas gefüllten Cylinder, wobei rasch eine sehr beträchtliche Volumensverminderung des Gases eintritt.

Um die entfärbende Kraft, namentlich der Knochenkohle zu zeigen, schüttelt man Rothwein einige Minuten lang mit frisch ausgeglühter Knochenkohle, und filtrirt. Das Filtrat ist, wenn lange genug geschüttelt und die Qualität der Kohle eine gute war, farblos.

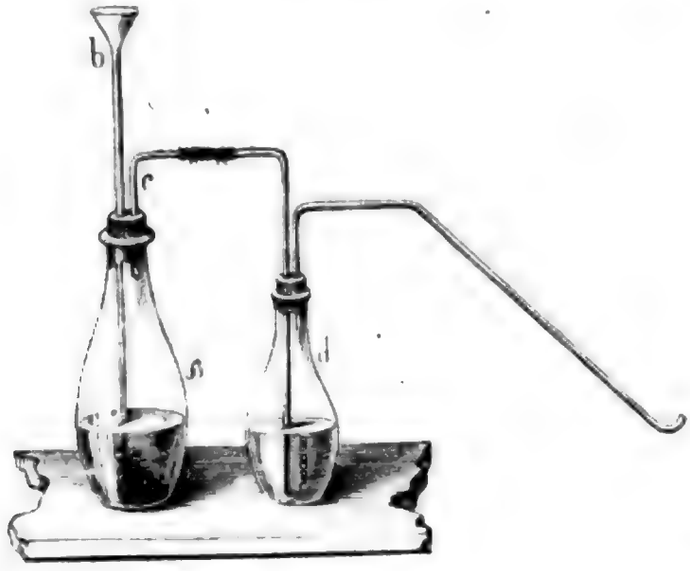
Die Darstellung des Kohlensäuregases ist sehr einfach. Es dient dazu der Apparat Fig. 114.

Eine nähere Beschreibung dieses sehr gewöhnlichen Gasentwickelungsapparates erscheint überflüssig. Man bringt in die Entwickelungsflasche Marmorstücke, oder was eine ebenso regelmässige Gasentwickelung gibt, Urkalk, wo er zu Gebote steht, (Kreide ist weniger zu empfehlen, da sie eine unregelmässige Entwickelung und ein unreines Gas gibt), gibt etwas Wasser zu dem Marmor oder Kalk, schüttelt das

Digitized by Google

Ganze ein paar Minuten zur Austreibung der dem Kalke anhängenden Luftblasen, und giesst dann durch die Trichterröhre in kleinen Parthien Salzsäure oder mässig concentrirte Salpetersäure hinzu. Die Gasentwickelung beginnt sogleich unter heftigem Aufbrausen, und wird nun regelmässig im Gange erhalten. Das Gas wird in einer zur Hälfte mit Wasser gefüllten Flasche gewaschen, und über Wasser aufgefangen. Man erleidet dabei zwar wegen der nicht geringen Löslichkeit des Kohlensäuregases in Wasser einigen Verlust, der aber durchaus nicht unbequem wird, wenn man die Gasentwickelung stets in lebhaftem Gange erhält. Das aufgesammelte Gas darf man aber nicht lange über Wasser stehen lassen. Wenn man das Kohlensäuregas ganz rein haben will, so muss man die ersten sich entwickelnden Parthien in die Luft entweichen lassen.

Fig. 114.



Folgende Versuche sind vorzugsweise geeignet, die Eigenschaften und die Bildung des Kohlensäuregases zu veranschaulichen. Experimente mit Kohlensäure.

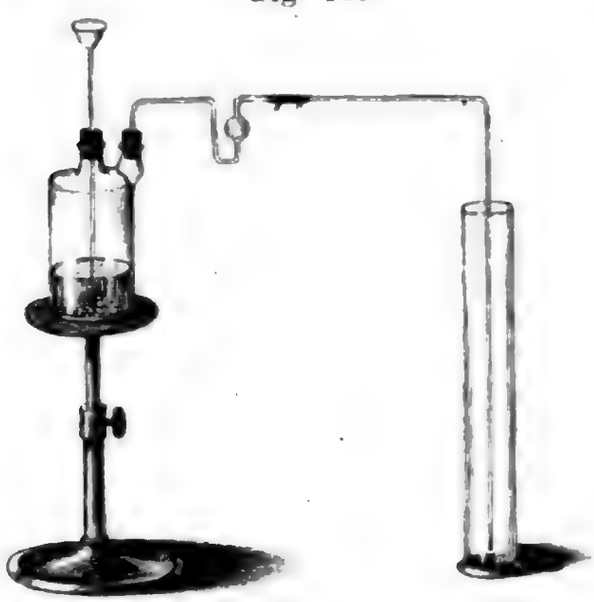
Lackmustinctur mit Kohlensäuregas geschüttelt, wird weinroth gefärbt.

Die Kohlensäure unterhält nicht die Verbrennung der Körper. Ein in eine mit Kohlensäuregas gefüllte Flasche eingesenktes brennendes Kerzchen verlischt.

Das bedeutende specifische Gewicht des Kohlensäuregases und die daraus sich ergebenden Folgerungen lassen sich durch eine Reihe sehr lehrreicher Versuche veranschaulichen.

Wegen ihres bedeutenden specifischen Gewichtes lässt sich die Kohlensäure in leeren Cylindern trocken auffangen. Man leitet zu diesem Behufe das Gas mittelst einer Leitungsröhre bis auf den Boden eines vollkommen trockenen Glascylinders, Fig. 115. Die Luft wird daraus allmählich verdrängt, und die Kohlensäure nimmt, von unten nach oben fortschreitend, ihre Stelle ein. Man kann dies einfach dadurch zeigen, dass man ein an einem umgebogenen Drahte befestigtes Kerzchen brennend in den Cylinder senkt. Anfänglich brennt das Kerzchen, bis auf den Boden des Cylinders gesenkt, fort, bald aber verlischt es, wenn es bis zur Hälfte eingesenkt wird, und so geht dies in dem Grade, als die Kohlensäure den Cylinder mehr und mehr anfüllt, in der Weise fort, dass das Kerzchen immer weiter oben schon verlischt, bis es, an die Mündung des Cylinders gebracht, nicht mehr fortbrennt, wo dann der Cylinder mit Kohlensäuregas gefüllt ist.

Fig. 115.



Digitized by Google

Man kann die Kohlensäure mitten durch die Luft aus einem Gefässe in ein anderes Gefäss übergiessen, ganz ähnlich wie eine Flüssigkeit. Um diesen Versuch anzustellen, nimmt man zwei möglichst gleich grosse Glascylinder *A* und *B* (Fig. 116), füllt den Cylinder *A* über Wasser mit Kohlensäuregas, verschliesst das offene Ende desselben unter Wasser mit einer passenden Glasplatte, und hebt ihn aus dem Wasser der pneumatischen Wanne. Während nun ein Gehülfe den mit atmosphärischer Luft gefüllten Cylinder *B* mit der Mündung nach aufwärts hält, giesst man auf die in der Abbildung dargestellte Weise die Kohlensäure aus dem Cylinder *A* in den Cylinder *B*. Dass die Umfüllung in der That stattgefunden hat, erkennt man daraus, dass nun ein in den Cylinder *A* gesenktes brennendes Kerzchen fortbrennen, in *B* dagegen verlöschen wird.

Fig. 116.

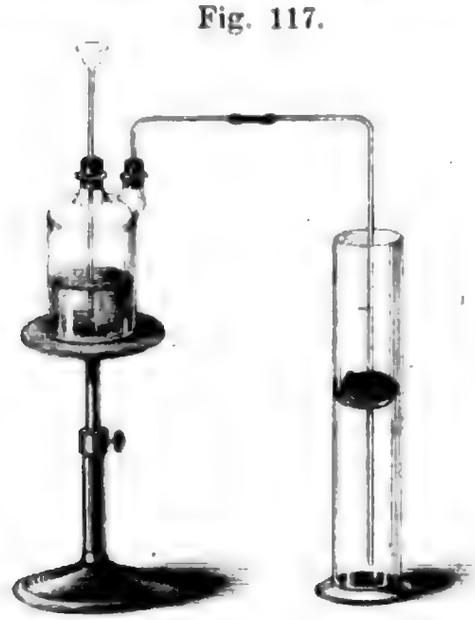
Man kann ferner ein in der Luft brennendes Kerzchen dadurch auslöschen, dass man Kohlensäuregas darüber giesst. Um diesen Versuch anzustellen, füllt man einen möglichst grossen weit- und kurzhalsigen Glaskolben über Wasser mit Kohlensäure, und giesst nun genau so, wie wenn es eine Flüssigkeit wäre, den Inhalt desselben auf ein brennendes daruntergestelltes Kerzchen. Es verlischt unmittelbar, und zwar gerade so, wie wenn man eine Flüssigkeit darüber gegossen hätte.

Die Unfähigkeit der Kohlensäure, die Verbrennung und das Leben der Thiere zu unterhalten, und zugleich ihr hohes specifisches Gewicht lässt sich durch nachstehende sehr anschauliche Versuche zeigen:

Auf den Boden eines hohen Glascylinders bringe man eine Blech- oder Pappscheibe, auf welche in einem Kreise, der etwa gleichweit vom Rande wie vom Centrum entfernt ist, mehrere Wachskerzchen von verschiedener Länge aufgeklebt sind. Man zündet die Kerzchen an, und leitet hierauf durch eine bis auf den Boden des Cylinders reichende Gasleitungsröhre einen regelmässigen Strom von Kohlensäuregas ein. Zuerst verlischt das niedrigste Licht, dann das nächst höhere u. s. w.

In die Mitte eines ebenfalls möglichst hohen Glascylinders befestige man eine Holz-, Papp- oder Blechscheibe, die nach einer Seite hin, um dem Gasleitungsrohre den Durchgang zu verstatten, einen Ausschnitt hat, stellt hierauf auf die Scheibe eine Maus, und führt die Gasleitungsröhre eines Kohlensäureentwickelungsapparates bis auf den Boden des Cylinders. Leitet man nun Kohlensäuregas ein, so lebt das Thier fort, bis die Kohlensäureschicht bis zu seinem Kopfe heraufreicht. Dann stirbt es unter Convulsionen, und gleichzeitig verlischt auch ein brennendes hineingesenktes Kerzchen in dieser Höhe. Den ganzen Versuch veranschaulicht Fig. 117.

Fig. 117.



Um die Eigenschaft des Kohlensäuregases, Kalkwasser zu trüben, recht anschaulich zu machen, leitet man in einen mit frisch bereitetem Kalkwasser etwa zur Hälfte gefüllten Glascylinder Kohlensäuregas. Es erfolgt sogleich Trübung und Niederschlag. Fährt man aber mit dem Einleiten des Kohlensäuregases lange fort, so löst sich, indem sich doppelt-kohlensaurer Kalk bil-

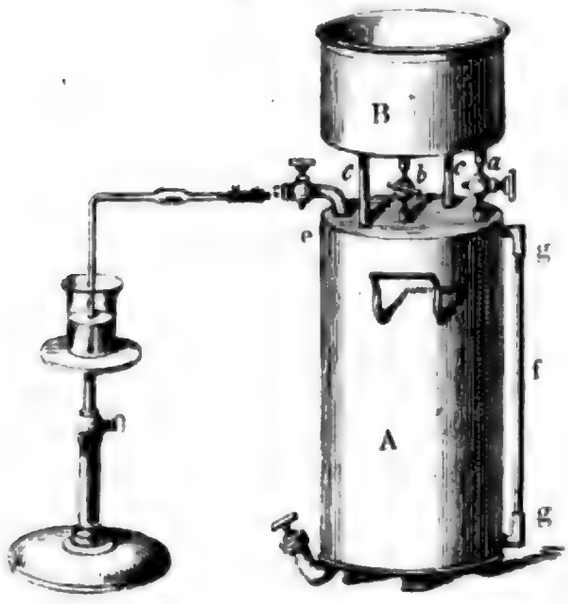
Digitized by Google

det, der entstandene Niederschlag wieder auf. Mittelst der Eigenschaft der Kohlensäure, Kalkwasser zu trüben, lassen sich mehrere auf ihr Vorkommen und ihre Bildung bezüglichen Experimente anstellen: Kalkwasser an der Luft stehen gelassen, überzieht sich bald mit einem Häutchen von kohlensaurem Kalk, wodurch ihr Vorkommen in der atmosphärischen Luft erwiesen ist; wenn man durch eine weite, an beiden Enden offene Glasröhre in eine Flasche ausathmet, in der sich Kalkwasser befindet, so wird dasselbe sogleich stark getrübt, und schon nach wenig Athemzügen ist ein deutlicher Niederschlag gebildet, woraus sich das Vorhandensein der Kohlensäure in der Exspirationsluft ergibt.

Dass bei der Verbrennung jedes kohlenstoffhaltigen Körpers Kohlensäure gebildet wird, zeigt man ganz einfach dadurch, dass man ein Kerzchen in einer mit Sauerstoffgas gefüllten Flasche einige Zeit brennen lässt, und dann Kalkwasser in die Flasche bringt und schüttelt. Das Kalkwasser wird deutlich getrübt sein.

Um die Identität der durch die Verbrennung von Kohle und von Diamant gebildeten Producte zu zeigen, verbrennt man auf die S. 87 genau beschriebene Weise ein Stückchen Kohle in Sauerstoffgas, und bringt dann Kalkwasser in die Flasche. Es wird sogleich eine deutliche Trübung von kohlensaurem Kalk entstehen. Bringt man statt Kalkwasser etwas Lackmustinctur in die Flasche, so wird selbe weinroth gefärbt werden. Diesen Versuch kann man auch in nachstehender Weise anstellen: An die Ausströmungsöffnung des mit Sauerstoffgas gefüllten Gasometers, Fig. 118, befestige man eine Kugelröhre, in deren Kugel sich einige Stückchen Holzkohle befinden. Der absteigende Schenkel der Kugelröhre mündet in ein Becherglas, welches Kalkwasser enthält. Lässt man nun Sauerstoffgas ausströmen, so bringt dasselbe, indem es durch das Kalkwasser streicht, in selbem nicht die geringste Veränderung hervor. Erhitzt man aber die Kohlen in der Kugel mit einer untergestellten Spirituslampe, so entzünden sie sich und verbrennen zu Kohlensäure, welche nun sogleich das Kalkwasser stark trüben wird. Befindet sich statt des Kalkwassers durch Lackmustinctur blau gefärbtes Wasser in dem Becherglase, so wird dasselbe unter gleichen Bedingungen weinroth gefärbt.

Fig. 118.



Um einen Diamant im Sauerstoffgase zu verbrennen, befestigt man einen kleinen Ausschussdiamanten mittelst etwas Gypsbrei an dem Ende eines thönernen Pfeifenstiels, der an einen gebogenen Eisendraht befestigt ist, erhitzt ihn vorerst entweder im Sauerstoffgebläse, oder mittelst der Mitscherlich'schen Lampe zum lebhaften Glühen, und taucht ihn dann rasch in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche. Er verbrennt darin vollständig, und die gebildete Kohlensäure lässt sich durch Kalkwasser und Lackmustinctur nachweisen. Verbrennung des Diamants

Die rasche Absorption des Kohlensäuregases durch Kalilauge macht man in nachstehender Weise anschaulich:

Einen kleinen, etwa 50 CC. fassenden, engen Gascylinder von etwa ½ Zoll im Lichten füllt man über Wasser mit vollkommen reinem Kohlensäuregas an, verschliesst hierauf unter Wasser sein unteres Ende mit einer Glasplatte, und bringt ihn mit selbem in ein weiteres, mit concentrirter Kalilauge grösstentheils gefülltes Gefäss, am

Digitized by Google

besten ein kleines Zuckerglas derart, dass man erst, wenn das untere Ende der Röhre sich in der Kalilauge befindet, die Glasplatte wegzieht. Ist dies geschehen, so befestigt man den Cylinder mittelst eines Retortenhalters in der in Fig. 119 veranschaulichten Weise, wobei man dahin zu sehen hat, dass das untere Ende des Gascylinders weit genug in die Kalilauge herabreicht. Unmittelbar nachdem das Kohlensäuregas mit der Kalilauge in Berührung gekommen, beginnt letztere in dem Cylinder in die Höhe zu steigen, indem die Kohlensäure absorbirt wird, und nach kurzer Zeit, wenn das Gas rein war, ist selbes vollständig verschwunden, und die ganze Röhre mit Kalilauge gefüllt. Bringt man hierauf mittelst einer gekrümmten Pipette etwas Salzsäure in die Röhre, so wird die absorbirte Kohlensäure wieder frei, und sämmtliche Kalilauge dadurch wieder aus der Röhre verdrängt. Dieser Versuch dient vorzugsweise dazu, um zu zeigen, dass die Kohlensäure, indem sie verschwindet, nicht vernichtet, sondern nur gebunden wird. Dass das Kohlensäuregas auch von Wasser absorbirt wird, lässt sich am einfachsten dadurch zeigen, dass man in eine lange, mit Wasser gefüllte, an einem Ende verschlossene Glasröhre, Fig. 120, Kohlensäuregas in lang-

Fig. 119.

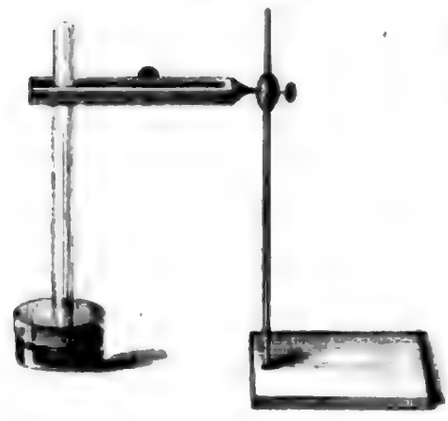
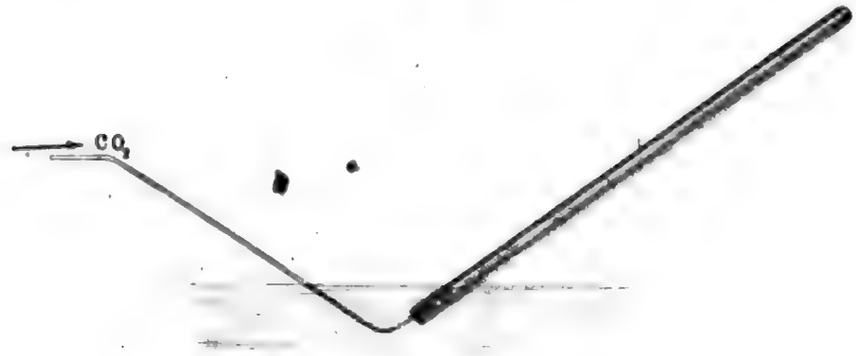


Fig. 120.



samem Strome einleitet. Die Blasen werden um so kleiner, je höher sie in der mit Wasser gefüllten Glasröhre emporsteigen.

Gaserzeugende Apparate.

Die Absorption der Kohlensäure durch Wasser bei höherem Drucke wird am besten durch die sogenannten gaserzeugenden Apparate, insbesondere den Liebig'schen Gaskrug, erläutert (Fig. 121).

Der Apparat, ein aus Steinzeug verfertigter starker Krug, der in Fig. 122 im Durchschnitte abgebildet ist, ist durch eine Scheidewand *A* in zwei ungleiche Theile getheilt; der obere enthält die mit Kohlensäure zu sättigende Flüssigkeit, in dem unteren Raume *B* entwickelt man die Kohlensäure aus einem Gemenge von Weinsäure und doppelt kohlensaurem Natron. Die Scheidewand *A* ist mit einer Anzahl feiner Oeffnungen versehen, durch welche die im unteren Raume sich entwickelnde Kohlensäure in den oberen dringt, wo sie von der Flüssigkeit absorbirt wird. Wendet man für je 1000 CC. Flüssigkeit (2 Pfd. Wasser) 14 Grm. Weinsäure und 16 Grm. doppelt kohlensaures Natron an, so beträgt das Volumen der entwickelten Kohlensäure etwa das Vierfache von dem der Flüssigkeit, es findet also ein beträchtlicher Druck im Innern des Apparates statt, unter welchem die Kohlensäure vom Wasser absorbirt wird. Oeffnet man daher durch Drücken auf den oberen Knopf, Fig. 121, das Ventil, das durch eine Spiralfeder gegen die Oeffnung der auf den Boden des oberen Raumes *C* gehenden Röhre gepresst wird, so wird die Flüssigkeit durch diese Röhre

Digitized by Google

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

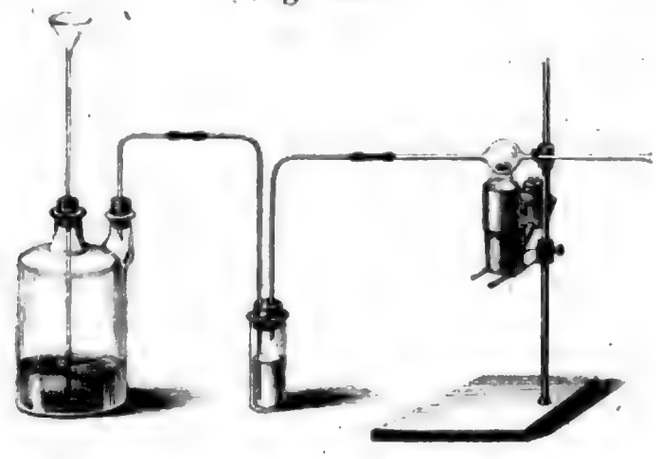
Fig. 4.

gende Salz zugleich mit hineinspült. Man setze hierauf den abgenommenen Bajonettschluss wieder ein, drehe mit der gerippten Schraubenmutter 5 fest zu, stelle den Krug aufrecht, und bewege denselben einige Male hin und her. Nach Verlauf von etwa ½ Stunde ist die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt. Durch Druck auf das Piston 6 findet die Entleerung statt.

Einer der interessantesten mit Kohlensäuregas anzustellenden Versuche ist die Reduction desselben durch Kalium unter Abscheidung von Kohle, indem dadurch einerseits der Beweis geliefert wird, dass aus der Kohlensäure, einem farblosen Gase, rückwärts wieder Kohle erzeugt werden kann, und andererseits dieser Versuch ein sehr eclatantes Beispiel für den Satz ist, dass die Eigenschaften der Körper in ihren Verbindungen oft ganz verloren gehen. Der Versuch wird in dem Apparate Fig. 124 angestellt.

In der Wulf'schen Flasche *A* wird Kohlensäuregas entwickelt, welches in der sich anschliessenden Schwefelsäure enthaltenden Waschflasche getrocknet wird. In die an

Fig. 124.



letztere luftdicht angepasste Kugelröhre bringt man, nachdem im ganzen Apparate die atmosphärische Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, ein erbsengrosses, gut abgetrocknetes und von seiner Rinde befreites Stückchen Kalium, leitet noch eine Weile Kohlensäuregas durch, und erhitzt hierauf die Kugel der Kugelröhre, worin das Kalium liegt, mittelst einer doppelten Weingeistlampe, oder einer ziemlich starken Gasflamme bis zum Schmelzen des Kaliums. So wie letzteres eintritt, findet eine glänzende Feuererscheinung statt, das Kalium verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der Kohlensäure zu Kaliumoxyd, welches sich als weisser Beschlag in der Kugel an überschüssige Kohlensäure gebunden als kohlensaures Kali absetzt, während an der Stelle, wo das Kalium lag, ein schwarzer glänzender Fleck von abgeschiedener Kohle sichtbar ist. Um bei diesem Versuche den Zutritt der atmosphärischen Luft zum Apparate vollständig abzuschliessen, fügt man an das andere Ende der Kugelröhre mittelst eines durchbohrten Korkes oder Cautchouk eine nach abwärts gerichtete Glasröhre an, die unter in einem Cylinderglase befindliches Wasser mündet.

Natterer's Apparat zur Verdichtung der Kohlensäure.

Der gegenwärtig zur Verdichtung des Kohlensäuregases fast ausschliesslich angewandte Apparat ist der von Natterer construirte, der einfach darauf beruht, dass das Kohlensäuregas, ähnlich wie die Luft in der Windbüchse, in eine starke schmiedeeiserne Flasche gepresst wird. Hat man bei 0° das 36fache Volumen der Flasche an gasförmiger Kohlensäure eingepresst, so befindet sich selbe unter einem Drucke, bei welchem sie sich zu verdichten anfängt, und jede nachfolgende Menge, die man einpresst, nimmt sogleich flüssigen Aggregatzustand an.

Der ganze Apparat besteht aus drei Theilen, dem Apparat zur Erzeugung der Kohlensäure, einer Druckpumpe, und dem Verdichtungsgefässe.

Der Apparat zur Erzeugung der Kohlensäure ist dem Principe und seinen einzelnen Theilen nach der Döbereiner'schen Wasserstoffgaszündmaschine (vgl.

Digitized by Google

Fig. 30) vollkommen nachgebildet. Er besteht aus einem weiten cylindrischen Gefässe von Glas, oder auch wohl aus einem derartigen Gefässe von Holz, innen getheert, auf welches ein übergreifender Deckel gepasst ist, in dessen Mitte eine umgestülpte unten offene Glasglocke angebracht ist, welche nach oben in eine unter einem rechten Winkel gebogene und mit einem Hahn versehene Röhre endigt. Innerhalb der Glasglocke ist an einem Haken ein aus grober Leinwand verfertigter Sack aufgehängt, in welchem sich das doppelt-kohlensaure Natron befindet, welches zur Entwickelung der Kohlensäure dient. Das weite Gefäss füllt man zu zwei Drittheilen entweder mit verdünnter Schwefelsäure, oder mit Salzsäure, welche mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde. An die über dem Hahn in der Fassung befindliche Röhre fügt man im Falle als Salzsäure zur Gasentwickelung genommen würde, zunächst ein zur Hälfte mit Wasser gefülltes Waschgefäss an, und an dieses mindestens 3 Fuss lange ziemlich weite und mit Chlorcalcium gefüllte Glasröhren, in welchen das Gas vollkommen getrocknet wird. Nimmt man aber statt der Salzsäure Schwefelsäure, so kann das Waschgefäss wegbleiben. Aus den Chlorcalciumröhren wird das Gas durch Cautchoukschläuche in die Druckpumpe geleitet. Die Einrichtung dieser Vorrichtung versinnlicht Fig. 125. Oeffnet man den Hahn, so steigt die im weiteren Gefässe befindliche Säure in die Glocke, und entbindet hier aus dem kohlensauren Natron die Kohlensäure.

Fig. 125.

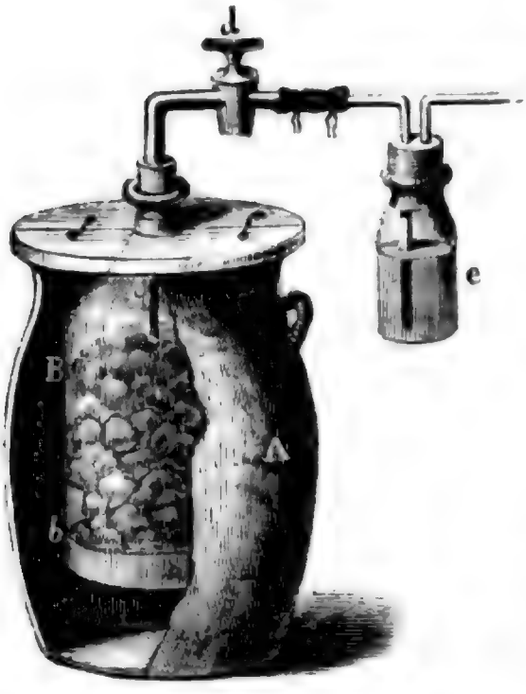


Fig. 126.

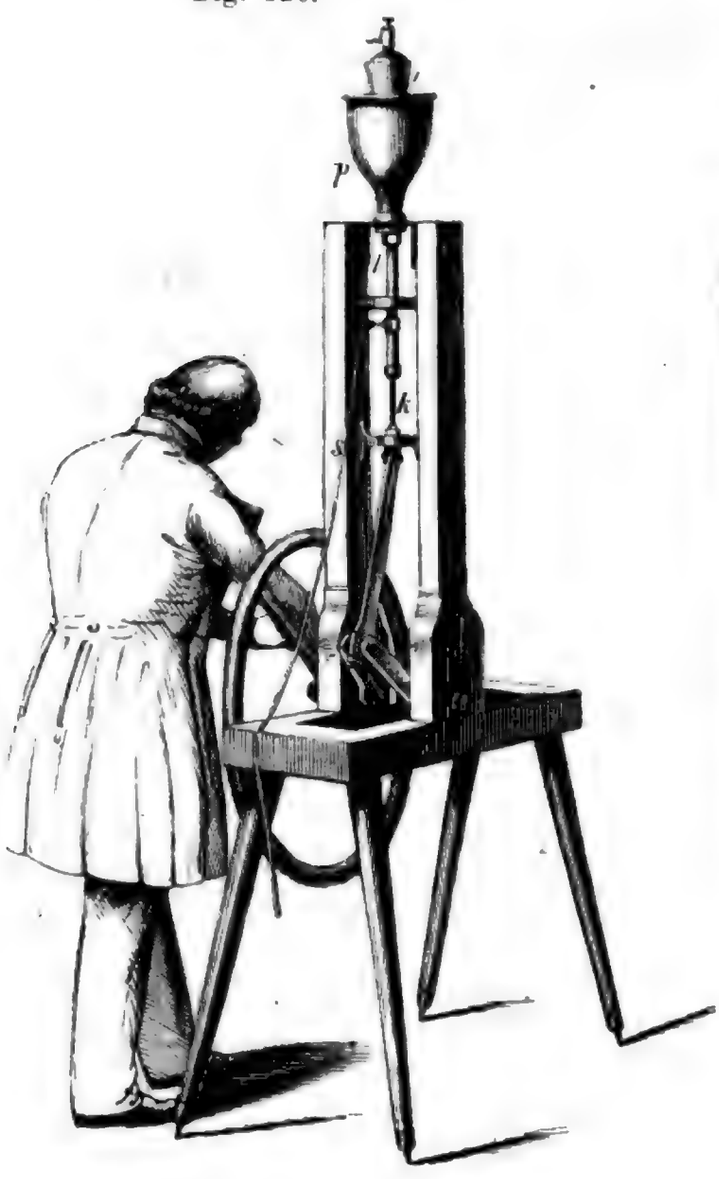


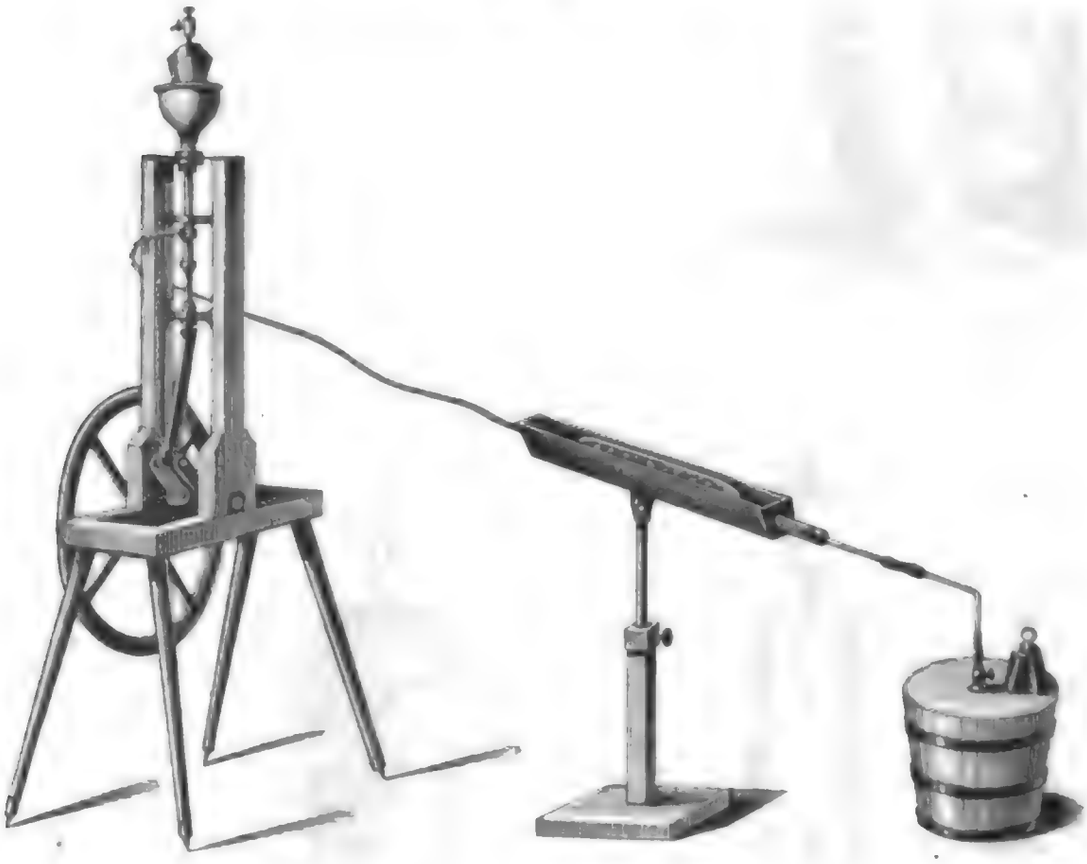
Fig. 127.

Die Druckpumpe besteht aus dem Pumpenstiefel *l*, Fig. 126, worin sich ein Kol-

Digitized by Google

ben luftdicht bewegt, dessen Kolbenstange durch eine Stopfbüchse von der äusseren Luft abgesperrt ist. Durch eine Kurbel mit Schwungrad in Bewegung gesetzt, presst der Kolben die durch die Cautchoukröhre seitlich eintretende Kohlensäure in das Verdichtungsgefäss Fig. 127 (a. v. S.), eine schmiedeeiserne Flasche, welche unten ein Kegelventil besitzt, welches der Kohlensäure wohl den Eintritt, nicht aber das Zurücktreten in den Stiefel *l* gestattet. Das Gewicht der eisernen Flasche wird vor dem Versuche bestimmt, man schraubt dieselbe hierauf an den Pumpenstiefel fest, nachdem man in letzteren ein wenig Knochenfett gegossen hat, so dass bei dem höchsten Stande des Kolbens dasselbe den schädlichen Raum des Stiefels ausfüllt, umgibt es in *p* mit Schnee und Eis, bringt den Kohlensäureentwickelungsapparat durch die Cautchoukröhre mit dem Stiefel in Verbindung, Fig. 128, und macht nun 20—30 Umdrehungen

Fig. 128.



der Kurbel, öffnet hierauf den Hahn des Verdichtungsgefässes, um die in ihm enthaltene atmosphärische Luft auszutreiben, was man am besten noch einmal wiederholt, schliesst hierauf den Hahn, und fährt nun fort zu pumpen, bis die Flasche sich zum grossen Theile mit flüssiger Kohlensäure gefüllt hat, was nach 2—3 Stunden geschehen ist. Man schraubt hierauf das Verdichtungsgefäss wieder ab, und wiegt es. Die Gewichtszunahme gibt die Menge der gebildeten flüssigen Kohlensäure an. Nach dreistündigem Pumpen wird sie etwa 20—25 Loth betragen. Es ist rathsam, die Flasche nur etwa zu $^2/_3$ mit flüssiger Kohlensäure zu füllen, und die einmal gefüllte Flasche niemals vollständig zu entleeren, um bei den folgenden Füllungen sogleich mit dem Einpumpen fortfahren zu können, ohne erst die atmosphärische Luft entfernen zu müssen.

Ist das Verdichtungsgefäss hinreichend gefüllt, so schraubt man es ab, und dreht es um. Oeffnet man hierauf den Hahn, so dringt sogleich die flüssige Kohlensäure heraus, und wird alsogleich gasförmig, während ein anderer Theil des ausfliessenden Strahls in Form einer weissen Wolke fest wird. Leitet man den Strahl der flüssigen Kohlensäure in ein dünnes Messinggefäss mit siebartig durchlöcherten Wän-

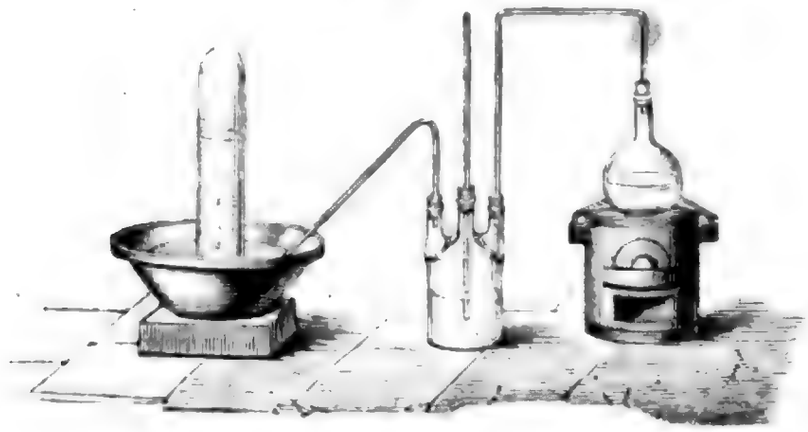
Digitized by Google

den, so wird der in schneeähnlichen Flocken erstarrende Theil darin zurückbehalten, kann zu Schneeballen geformt werden, mit Aether zu einem Brei vermischt und mit Quecksilber zusammengebracht dieses gefrieren machen u. s. w.

Darstellung des Kohlenoxyds.

Die bequemste Methode, um Kohlenoxydgas zu erhalten, besteht darin, krystallisirte Oxalsäure mit dem fünf- bis sechsfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben zu erhitzen, und das entweichende Gas, ein Gemenge von Kohlenoxyd- und Kohlensäuregas, durch eine mit Kalilauge gefüllte Waschflasche zu leiten, wo die Kohlensäure absorbirt wird. Der Apparat Fig. 129 versinnlicht die Methode der Darstellung ohne weitere Beschreibung. Das Gas wird über Wasser aufgefangen.

Fig. 129.



Kohlenstoff und Wasserstoff.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Mit Wasserstoff geht der Kohlenstoff sehr zahlreiche Verbindungen ein, die aber alle ihrem Charakter nach in das Gebiet der organischen Chemie gehören. Sie sind zum Theil gasförmig, zum Theil flüssig oder auch wohl fest. Wir werden hier nur die gasförmigen beschreiben, obgleich auch diese streng genommen zu den sogenannten organischen Verbindungen gehören. Es sind dies folgende zwei:

		C	H
$C_2 H_4$	= Sumpfgas, leichtes Kohlenwasserstoffgas	16	: 4
$C_4 H_4$	= ölbildendes, schweres „	32	: 4

Leichtes Kohlenwasserstoffgas, Sumpfgas.

Formel $C_2 H_4$. Aeq. 20. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 75,0; Wasserstoff 25,0. Specif. Gewicht 0,5590 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Eigenschaften. Farbloses und geruchloses Gas von 0,5590 specif. Gew., demnach sehr leicht, mit einem brennenden Körper an der Luft berührt mit gelblicher, wenig leuchtender Flamme verbrennend. Die Producte der Verbrennung sind Wasser und Kohlensäure. Mit 2 Vol. Sauerstoff vermischt und angezündet, verbrennt es unter heftiger Explosion. Ebenso, jedoch mit geringerer Heftigkeit, explodirt es, wenn es

Digitized by Google

mit 10 Vol. atmosphärischer Luft gemischt wird, welche 2 Vol. Sauerstoff entsprechen. Wenn die beigemengte Luft weniger wie das sechsfache oder mehr wie das vierzehnfache Volumen des Sumpfgases beträgt, so findet eine Explosion nicht statt. Das Sumpfgas erfordert übrigens zur Verbrennung eine hohe Temperatur.

Das leichte Kohlenwasserstoffgas ist indifferent gegen Pflanzenfarben, kann mit Luft gemengt eingeathmet werden, ohne irgend welche Beschwerden zu verursachen, löst sich in Wasser nicht viel reichlicher wie reines Wasserstoffgas, bei + 4° C. nimmt 1 Vol. Wasser 0,049 Vol. auf, und ist noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet worden.

Vorkommen.

Vorkommen. Das leichte Kohlenwasserstoff- oder Sumpfgas, auch wohl Grubengas geheissen, findet sich nicht selten in reichlicher Menge fertig gebildet in Steinkohlenlagern, aus denen es sich in die Gruben und Stollen verbreitet, sich da mit der atmosphärischen Luft mischt und diese explosiv macht (schlagende Wetter, feurige Schwaden). Betritt man derartige, mit dem explosiven Gasgemenge gefüllte Räume mit einem Lichte, so findet die Explosion statt, eine Thatsache, die bereits viele Menschenleben gekostet hat. Die gegen diese Eventualität Schutz gewährende Davy'sche Sicherheitslampe wird weiter unten beschrieben werden. In sehr reichlicher Menge und ziemlich rein entwickelt sich ferner das Sumpfgas (daher sein Name) aus dem Schlamme stehender Wässer, in denen organische Substanzen verwesen. Die Gasblasen, welche aus solchem Schlamme aufsteigen, wenn man ihn mit einem Stocke aufrührt, bestehen im Wesentlichen aus leichtem Kohlenwasserstoffgas. Auch an mehr oder weniger von Kohlenflötzen entfernten Orten strömt zuweilen Sumpfgas aus der Erde, so bei Bedlay in Schottland, und bei Baku im asiatischen Russland (heilige Feuer von Baku). Das leichte Kohlenwasserstoffgas bildet sich ferner ganz allgemein bei der Fäulniss und bei der trockenen Destillation organischer pflanzlicher Stoffe, d. h. bei dem Erhitzen derselben bei Abschluss der atmosphärischen Luft. Es ist deshalb das Sumpfgas auch ein Bestandtheil des Leuchtgases aus Holz und Steinkohlen, der Kerzenflammen u. s. w.

Schlagende Wetter, feurige Schwaden der Kohlengruben.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Sumpfgas im reinen Zustande durch Glühen eines Gemenges von essigsaurem Natron und Kalk. Die Theorie des Vorganges können wir erst später auseinandersetzen.

Volumenverhältnisse.

Volumenverhältnisse.

Volumenverhältnisse. Aus der eudiometrischen Analyse des Sumpfgases ergibt sich, dass 1 Vol. dieses Gases zur Verbrennung 2 Vol. Sauerstoffgas braucht und mit 1 Vol. des letzteren Wasser, mit dem anderen Volumen 1 Vol. Kohlensäure bildet. Das leichte Kohlenwasserstoffgas besteht daher dem Volumen nach aus:

Digitized by Google

2 Vol. Wasserstoff	0,1382
$^1/_2$ „ Kohlenstoffdampf . .	0,4145
1 Vol. Kohlenwasserstoff. .	0,5527

was mit dem gefundenen specifischen Gewichte sehr nahe übereinstimmt. Bei der Bildung von Sumpfgas würde sonach eine Verdichtung von 2 Vol. H und $^1/_2$ Vol. C zu einem Volumen stattfinden.

Nimmt man die Formel des Sumpfgases zu C_2H_4, so sind in 1 Aeq. Sumpfgas enthalten:

H_4	8 Vol.	0,5528
C_2	2 „	1,6584
1 Aeq. C_2H_4	4 Vol.	$\frac{2,2112}{4} = 0,5528.$

Das Aequivalentvolumen des Sumpfgases wäre demnach = 4 Vol.

Geschichtliches. Das Sumpfgas wurde 1778 zuerst von Volta untersucht. Geschichtliches.

Schweres Kohlenwasserstoffgas. Oelbildendes Gas.

Formel C_4H_4. Aeq. 36. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 85,71; Wasserstoff 14,29. Specif. Gewicht 0,967 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften. Farbloses Gas von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch, kann nicht eingeathmet werden und wirkt auch positiv schädlich auf den thierischen Organismus. Mit einem brennenden Körper berührt, entzündet es sich und brennt mit heller, leuchtender, unserer Kerzenflamme gleichender Flamme. Mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft gemengt, gibt es bei einem gewissen Volumenverhältnisse ebenfalls ein explosives Gasgemenge, und zwar bei dem Verhältnisse von 1 Vol. ölbildendem Gase und 3 Vol. Sauerstoff oder 15 Vol. atmosphärischer Luft. Die Explosion ist mit Sauerstoff ausserordentlich heftig, und man hat sich daher vor zufälliger Vermengung dieser beiden Gase wohl zu hüten. Eigenschaften. Ist giftig, brennt mit leuchtender Flamme. gibt mit Sauerstoff und atmosphärischer Luft ein explosives Gasgemenge.

In Wasser ist das ölbildende Gas ziemlich löslich. Bei 0° absorbiren 100 Vol. Wasser 25,6 Vol. Gas, bei 20° C. aber nur noch 14 Vol., das Gas muss daher bei seiner Bereitung über warmem Wasser aufgefangen werden. Das ölbildende Gas ist coërcibel; unter starkem Drucke und bedeutender Temperaturerniedrigung kann es zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden, deren Tension bei 0° nicht weniger wie 42 Atmosphären beträgt.

Durch eine stark glühende Retorte geleitet, wird das Gas in sehr dichte schwarze Kohle und in ein doppeltes Volumen Wasserstoffgas zerlegt; eine ähnliche Zersetzung erleidet es, wenn man anhaltend elektrische

Digitized by Google

Funken durch das Gas schlagen lässt. Durch eine schwach glühende Röhre geleitet, wird es in Kohle und Sumpfgas zerlegt. Dieselbe Zersetzung erfolgt auch beim Anzünden und Brennen des Gases. Das Gas verbrennt nicht unmittelbar zu Wasser und Kohlensäure, sondern es zerfällt zuerst in Sumpfgas, welches verbrennt, und Kohle, welche durch die bei der Verbrennung erzeugte Hitze weissglühend wird und in dem fein vertheilten Zustande, in welchem sie sich in der Flamme befindet, das Leuchten der letzteren bewirkt (s. unten).

Das ölbildende Gas wird in reichlicher Menge von wasserfreier, rauchender und gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure absorbirt.

Verhalten zu Chlorgas. Wird es in der Kälte mit dem gleichen Volumen Chlorgas gemischt und längere Zeit stehen gelassen, so vereinigt es sich mit dem Chlor zu einer flüchtigen ölartigen Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Von dieser Eigenschaft hat das Gas den Namen ölbildendes Gas erhalten. Wird aber ein Gemenge von 1 Vol. ölbildendem Gase und 2 Vol. Chlorgas mit einer Flamme berührt, so verbrennt es mit rothem Feuer unter Bildung von Kohle und Chlorwasserstoff.

Vorkommen. Vorkommen. Das ölbildende Gas ist ein Bestandtheil des Gasgemenges in den Kohlengruben und des Leuchtgases aus Holz, Harz und Steinkohlen, überhaupt gleich dem vorhergehenden ein Bestandtheil der durch die trockene Destillation organischer Stoffe erhaltenen gasförmigen Producte. Das Leuchten der Flamme des Leuchtgases, unserer Lampen und Kerzen ist zum grossen Theil von diesem Gase abhängig.

Darstellung. Darstellung. Man erhält das ölbildende Gas durch Erhitzen eines Gemenges von 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure mit 1 Thl. Alkohol oder Weingeist. Die Theorie dieses Vorganges kann erst in der organischen Chemie erörtert werden.

Volumenverhältnisse.

Volumenverhältnisse. 1 Vol. ölbildendes Gas erfordert zur vollständigen Verbrennung 3 Vol. Sauerstoffgas und gibt damit zwei Volumina Kohlensäuregas und Wasser. Demnach ist der Wasserstoff in diesem Gase mit doppelt so viel Kohlenstoff verbunden, wie im Sumpfgase. Es bestände demnach aus:

2 Vol. Wasserstoff	0,1382
1 „ Kohlenstoffdampf .	0,8290
1 Vol. ölbildendes Gas . .	0,9672

Dieses berechnete Gewicht eines Volumens stimmt mit dem gefundenen specifischen Gewichte so gut wie möglich überein. Die einfachste Formel für das ölbildende Gas wäre demnach: CH. Man hat aber Gründe, diese Formel für das ölbildende Gas zu vervierfachen. Es ist seine Formel nämlich C_4H_4. Ein Aequivalent besteht daher aus:

Digitized by Google

8 Vol. Wasserstoff	0,5528
4 „ Kohlenstoff	3,3160
1 Aeq. $C_4 H_4$ 4 Vol. . .	$\frac{3,8688}{4} = 0,9672.$

Geschichtliches. Das ölbildende Gas wurde 1796 von holländischen Chemikern entdeckt, die auch seine Eigenschaft, mit Chlor sich zu einer ölartigen Flüssigkeit zu verdichten, entdeckten. Daher führte auch diese Flüssigkeit den Namen: Oel der holländischen Chemiker. Geschichtliches.

Praktische Bemerkungen.

Sowohl das leichte, als das schwere Kohlenwasserstoffgas sind Bestandtheile des Leuchtgases aus Holz, Steinkohlen, Harz u. s. w. Dieselben Gase werden auch bei der trockenen Destillation organischer Körper und bei ihrer allmählichen Verbrennung, wie dieselbe in unseren Lampen und Kerzen stattfindet, gebildet, und von dem Gehalte eines derartigen Gasgemenges an ölbildendem Gase ist vorzugsweise die Leuchtkraft der Flammen, und sonach der Werth unserer Leuchtstoffe abhängig. Verbrennung an der Luft ist bekanntlich Oxydation unter Licht- und Wärmeentwickelung. Die Bestandtheile unserer Leuchtstoffe und der Materialien zur Bereitung von Leuchtgas sind vorzugsweise Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Verbrennen sie, so wird in letzter Instanz ihr Kohlenstoff zu Kohlensäure und ihr Wasserstoff zu Wasser oxydirt, allein bevor diese Endproducte gebildet werden, bilden sich namentlich bei unvollkommenem Luftzutritt verschiedene intermediäre Producte, worunter eben die Kohlenwasserstoffe, und von der Gegenwart derartiger brennbarer Gase ist die Verbrennung eines Körpers mit Flamme abhängig. Praktische Bemerkungen. Die Leuchtkraft der Flammen ist vorzugsweise von ihrem Gehalte an ölbildendem Gase abhängig.

Theorie der Flamme. Brennen alle Körper mit Flamme? Nein! Die Körper verbrennen mit oder ohne Flamme. Kohle und Eisen, wenn sie verbrennen, bilden keine Flamme, sie glühen nur, ölbildendes Gas dagegen, Phosphor, Wasserstoff, Schwefel verbrennen mit Flamme, ebenso alle organischen Körper. Woher nun dieser Unterschied, und was ist überhaupt die Flamme? Theorie der Flamme.

Jede Flamme ist ein brennendes Gas, oder ein bis zum Glühen erhitzter gasförmiger Körper. Wenn daher ein Körper bei seiner Verbrennung weder brennbare Gase liefert, noch selbst durch die bei der Verbrennung erzeugte Hitze gasförmig wird, so kann er nicht mit Flamme brennen, er wird nur glühen. Und dies ist nun in der That bei der Kohle und dem Eisen der Fall. Die Kohle verflüchtigt sich bei keiner bekannten Temperatur und die durch die Verbrennung der Kohle gebildete Kohlensäure ist kein brennbares Gas; das bei der Verbrennung des Eisens, eines ebenfalls feuerbeständigen Körpers, gebildete Eisenoxydul-Oxyd ist ebenfalls ein feuerbeständiger fester Körper. Dagegen brennen

Digitized by Google

alle entzündlichen Gasarten mit Flamme, sowie alle Körper, welche entweder bei der durch ihre Verbrennung erzeugten Hitze selbst flüchtig werden, oder gasförmige brennbare Producte liefern. Der Wasserstoff, als ein brennbares Gas, brennt mit Flamme, ebenso aber auch der Phosphor und der Schwefel, weil diese Körper bei ihrer Verbrennung selbst gasförmig werden; das Zink, ein flüchtiges Metall, brennt mit Flamme, weil es nicht der geschmolzene oder flüssige Theil desselben ist, welcher brennt, sondern der durch die Hitze in Gas verwandelte. Oel, Talg, Holz brennen mit Flamme, weil sich bei der Verbrennung dieser Leuchtstoffe brennbare Gasarten entwickeln, worunter namentlich Sumpfgas und ölbildendes Gas. Der Unterschied zwischen einem Körper, der beim Brennen bloss glüht, und einem andern, welcher mit Flamme brennt, besteht also nur darin, dass im ersteren Falle ein feuerbeständiger Körper, im letzteren aber ein entwickeltes Gas brennt.

Glühende reine Gase brennen mit wenig sichtbarer, schwach leuchtender Flamme; so ist die reine Wasserstoffgasflamme kaum sichtbar, und die des Weingeistes im Sonnenlichte vollkommen unsichtbar.

Die Flammen sind stark oder wenig leuchtend.

Die Flammen sind leuchtend oder nicht leuchtend. Nicht leuchtend sind die Flammen, wenn es reine Gase sind, die brennen, leuchtend dagegen, wenn ein fester Körper als Verbrennungsproduct entsteht, dessen Theilchen, in der Flamme schwebend erhalten, darin ins Weissglühen gerathen und dadurch so viel Licht ausstrahlen, dass die Flamme leuchtend wirkt. Die Bedingung des Leuchtens einer Flamme besteht daher in der Gegenwart fester körperlicher Theile in der Flamme, welche durch die Verbrennungswärme zum Weissglühen gebracht werden. Die Flamme des brennenden Phosphors ist stark leuchtend, weil bei der Verbrennung des Phosphors Phosphorsäure erzeugt wird, im wasserfreien Zustande bekanntlich ein fester Körper, der in der Flamme zum Theile schwebend erhalten ins Weissglühen geräth. Die Flamme des brennenden Schwefels ist dagegen wenig leuchtend, weil die gebildete schweflige Säure in Gasform entweicht.

Bei den Kerzen-, Lampen- und Leuchtgasflammen ist es der glühende Kohlenstoff, der sie leuchtend macht.

Bei unseren Kerzen- und Lampenflammen, sowie bei der Flamme des Leuchtgases, ist es der glühende Kohlenstoff, der diese Flammen leuchtend macht. Unter den bei der Verbrennung obiger Leuchtstoffe auftretenden brennbaren Gasen ist stets das ölbildende, ein sehr kohlenstoffreiches Gas. Dieses verbrennt nun keineswegs gleich zu Wasser und Kohlensäure, sondern zerfällt zunächst in Sumpfgas und Kohle, welch letztere sich in Gestalt sehr kleiner suspendirt erhaltener Theilchen in der Flamme ausscheidet, hier weissglühend wird und das Leuchten derartiger Flammen bedingt. Erst wenn dieser Kohlenstoff an den Rand der Flamme gelangt und hier mit der Luft in unmittelbare Berührung kommt, verbrennt er zu Kohlensäure. Hält man einen kalten Körper, z. B. eine Messerklinge, in die Kerzenflamme, so schlägt sich darauf Russ, d. h. fein zertheilter Kohlenstoff nieder, der in Folge der Temperatur-

Digitized by Google

erniedrigung nicht mehr fortglühen oder verbrennen konnte, und sich daher auf den abkühlenden Körper absetzt. Rauch und Russ von gewöhnlichen Brennmaterialien entstehen stets nur in Folge unvollständiger Verbrennung und indem der Kohlenstoff, der in der Flamme glühend suspendirt war, nicht weiter verbrannt, sondern ausgeschieden wird. An unserer Kerzenflamme kann man drei Theile unterscheiden (s. Fig. 130):

Fig. 130.

einen inneren Theil $a\,a'$, der dunkel ist und so gut wie nicht leuchtet; er enthält die gas- und dampfförmigen Zersetzungsproducte der durch den Docht aufgesogenen Leuchtstoffe; eine diesen Kern umgebende stark leuchtende Hülle $e\,f\,g$, in welcher die theilweise Verbrennung der im Kern aufsteigenden Gase vor sich geht: vom ölbildenden Gase sowie von den dampfförmigen Kohlenwasserstoffen verbrennt hier vorzugsweise der leichter verbrennliche Wasserstoff, während der Kohlenstoff im glühenden Zustande ausgeschieden wird und das Leuchten dieses Theils der Flamme bedingt. In dem äussersten und dritten Theile der Flamme, dem sogenannten Saum $b\,c\,d$, wo der Sauerstoff der atmosphärischen Luft von allen Seiten zutritt, findet die vollständige Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs statt. Dieser Theil der Flamme leuchtet deshalb auch wenig, ist aber am heissesten. Es gelingt leicht, eine nichtleuchtende Flamme leuchtend zu machen, indem man einen festen, feuerbeständigen, des Erglühens fähigen Körper in feiner Vertheilung in dieselbe bringt. Hält man einen Platindraht in die Flamme des Weingeistes, so wird dieselbe, da der Körper hier nicht in feiner Vertheilung vorliegt, zwar nicht selbst stark leuchtend, allein der Platindraht geräth in heftiges Glühen und verbreitet starken Lichtglanz. Richtet man die Spitze der fast unsichtbaren Knallgasflamme gegen einen Kreidecylinder, so wird derselbe ins Weissglühen gebracht und verbreitet ein glänzendes Licht (Drummond's Licht). Umgekehrt können wir leuchtende Flammen zu nichtleuchtenden machen durch alle jene Momente, durch welche eine raschere Verbrennung des glühend ausgeschiedenen Kohlenstoffs bewirkt wird. So durch verstärkte und vervielfältigte Luftzufuhr. Treibt man atmosphärische Luft in den inneren Raum der Flamme, so wirkt sie oxydirend auf die hier sich aus dem Dochte erhebenden Gasgemenge, und es kann kein fester Kohlenstoff glühend ausgeschieden werden, da er sogleich zu Kohlensäure verbrannt wird. Es vermindert sich daher die Leuchtkraft der Flamme bedeutend, ebenso ihr Umfang, ihre Hitze dagegen wird bedeutend gesteigert. Im Allgemeinen steht die Hitze einer Flamme in umgekehrtem Verhältnisse zu ihrem Umfange und zu ihrer Leuchtkraft. Je vollständiger nämlich eine Verbrennung, desto grösser ist die dadurch erzeugte Hitze. Durch Beförderung des Luftzutritts kann der Glanz eines Lichtes nur so lange gesteigert werden, als dadurch zwar der Verbrennungsprocess begünstigt, jedoch die Ausscheidung von festem Kohlenstoff vor der Verbrennung nicht verhindert wird. Es kommt

Eine nichtleuchtende Flamme kann leuchtend

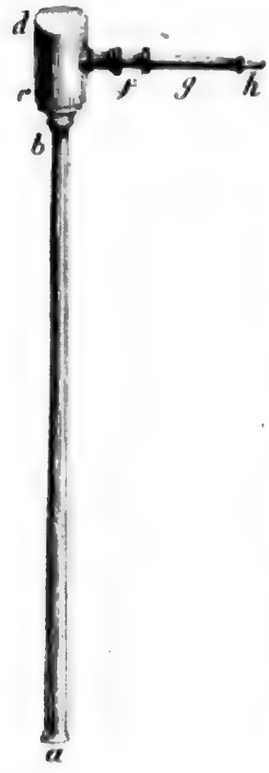
und eine leuchtende nichtleuchtend gemacht werden.

Digitized by Google

sonach hier auf das Maass der Luftzufuhr an. Ist sie sehr bedeutend, so wird kein glühender Kohlenstoff mehr ausgeschieden, die Flamme wird klein, wenig leuchtend, aber sehr heiss. Ist sie dagegen zu gering, so wird der Kohlenstoff zum Theil unverbrannt in die Luft emporgerissen, und das ist die Ursache des Rauchens der Flammen.

Grund des Rauchens.

Fig. 131.



Das Löthrohr.

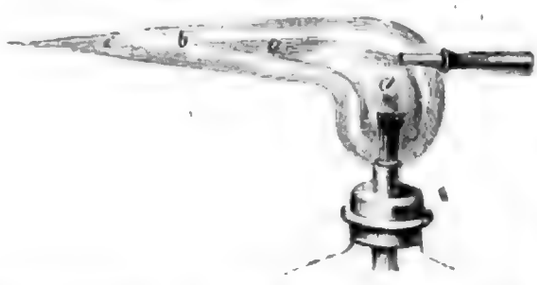
Zur Erzielung eines hohen Hitzegrades im Kleinen dient das Löthrohr, ein Instrument, welches in der analytischen Chemie unentbehrlich ist und dessen Beschreibung und Anwendung dieser letzteren Doctrin zukommt. Einen Begriff von diesem Instrumente gibt Fig. 131.

Bei *a*, dem Mundstücke des Instrumentes, bläst man mittelst des Mundes Luft in das Instrument, welche bei *h*, der sogenannten Löthrohrspitze, aus einer sehr feinen Oeffnung austritt. Hält man, während man Luft einbläst, diese Spitze in eine Kerzen-, Lampen- oder Weingeistflamme, so wie es Fig. 132 versinnlicht, so erhält man eine aus oben erörterten Gründen sehr wenig leuchtende, aber sehr heisse Flamme, mit der man bedeutende Wirkungen auf kleinem Raume hervorzurufen vermag.

Flammen gehen nicht durch feine Metalldrahtgewebe.

Flammen gehen nicht durch feine Metalldrahtgewebe, weil der Verbrennungsprocess stets eine gewisse Temperatur, die sogenannte Verbrennungstemperatur, zu seiner Unterhaltung voraussetzt. Während des Durchganges nun durch die Maschen des stark wärmeleitenden und folglich abkühlenden Metalls wird die Temperatur der Flamme unter die Verbrennungstemperatur erniedrigt, der Verbrennungsprocess wird daher unterbrochen und das Gas, welches die Flamme bildete, geht unverbrannt durch das Metallnetz. Hierauf gründet sich die Davy'sche Sicherheitslampe oder Grubenlampe, welche bei richtigem Gebrauche gegen die Explosionen schützt, welche in Kohlengruben stattfinden, wenn man mit explosiven Gasgemengen gefüllte Schachte mit einem brennenden Lichte betritt.

Fig. 132.



Davy's Grubenlampe.

Die Davy'sche Sicherheitslampe, Fig. 133, ist eine einfache Oellampe, die von einem Drahtgewebe umschlossen ist, welches auf den Quadratzoll 780 — 800 Maschen enthält.

Betritt der Arbeiter mit dieser Lampe einen Raum, worin sich schlagende Wetter befinden, so gelangt natürlich das explosive Gasgemenge ganz ungehindert in das Innere der Lampe und entzündet sich hier an der Lampenflamme. Dabei zeigt sich im Innern der Lampe eine

Digitized by Google

blaue Flamme, diese Flamme aber pflanzt sich nicht nach aussen fort, weil sie beim Durchgange durch die Maschen des Metallnetzes so sehr abgekühlt wird, dass sie verlischt. Zeigt sich im Innern der Grubenlampe die blaue Flamme, so muss sich der Arbeiter alsbald entfernen, da, wenn der Draht durch die Flamme im Innern sehr heiss wird, seine abkühlende Wirkung natürlich verloren geht, und sich dann die Entzündung nach aussen fortpflanzen könnte.

Fig. 133.

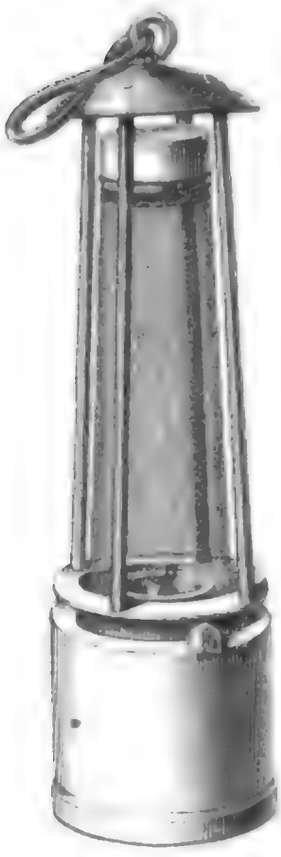


Fig. 134.

Verschiedene Färbungen der Flammen.

Flammen zeigen verschiedene Färbungen. Die Färbungen der Flammen sind abhängig von denjenigen, welche die in der Flamme vorhandenen gasförmigen und festen Stoffe im glühenden Zustande annehmen. So ist die Flamme des Leuchtgases weiss, die des Schwefels blau, Kupfer ertheilt der Flamme eine grüne, Phosphor eine weisse, Natron eine gelbe, Strontian eine rothe Farbe etc. Man macht von dieser Thatsache in der analytischen Chemie und der Feuerwerkskunst Anwendung.

Leuchtgas.

Leuchtgas. Unter Leuchtgas versteht man durch trockene Destillation von Steinkohlen, Holz, Fichtenharz und anderen kohlenstoffreichen organischen Stoffen erhaltene Gasgemenge, welche die Fähigkeit besitzen, angezündet mit leuchtender Flamme zu brennen. Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Leuchtgas verdankt seine Leuchtkraft zum Theil der Gegenwart von etwa 6 — 10 Proc. ölbildendem Gase, und namentlich auch mehrerer dem Leuchtgase dampfförmig beigemengter und bei niederer Temperatur flüssiger, ölartiger Kohlenwasserstoffe. Die Bestandtheile des aus Steinkohlen erzeugten Leuchtgases sind: Sumpfgas, ölbildendes Gas, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff, flüssige Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Kohlensäure, schweflige Säure, Wasserdampf und geringe Mengen anderer Stoffe, wie Cyan, Chlorwasserstoff.

Das aus Holz bereitete Leuchtgas enthält weder Ammoniak, noch Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure.

Die meisten dieser Bestandtheile beeinträchtigen die Leuchtkraft, und ein rationeller Betrieb ist auf die möglichst vollständige Beseitigung derselben gerichtet. Dies gilt namentlich vom Ammoniak, von der Kohlensäure und den Schwefelverbindungen.

Da jede Flamme ein brennendes Gas ist, so ist jede Beleuchtung

Digitized by Google

am Ende Gasbeleuchtung. Das der eigentlichen Gasbeleuchtung Eigenthümliche liegt daher nur darin, dass bei der Kerzen- und Lampenbeleuchtung in dem brennenden Theile des Dochtes das Leuchtgas erzeugt und beinahe in demselben Augenblicke hier auch verbrannt wird, während bei der Gasbeleuchtung die Erzeugung und Verbrennung des Gases von einander nach Ort und Zeit geschieden sind. Der Vortheil der Gasbeleuchtung liegt in der Erzeugung eines helleren, schöneren Lichtes ohne Docht, in der Bequemlichkeit der Handhabung desselben, und in der Verwendung von wohlfeilen, sehr verbreiteten Materialien, die direct zu diesem Zwecke nicht angewendet werden könnten. Dass bei der Zersetzung der Steinkohle durch Hitze ein brennbares Gas auftritt, fand Clayton 1664, die ersten Versuche, diese Thatsache praktisch zu verwerthen, wurden 1786 von Lord Dundonald gemacht. Der eigentliche Erfinder der Gasbeleuchtung ist aber Murdoch (1792 — 1796). 1798 wurde die Boulton-Watt'sche Spinnerei in London mit Gas beleuchtet, 1812 wurde das Gas in London bereits zur Strassenbeleuchtung angewandt. In Paris wurde die Gasbeleuchtung 1815 einzuführen begonnen, in Deutschland waren die ersten Städte, in denen die Gasbeleuchtung eingeführt wurde, Berlin und Leipzig. Die Holzgasbeleuchtung ist eine Entdeckung Pettenkofers in München (1849).

Chemische Technik und Experimente.

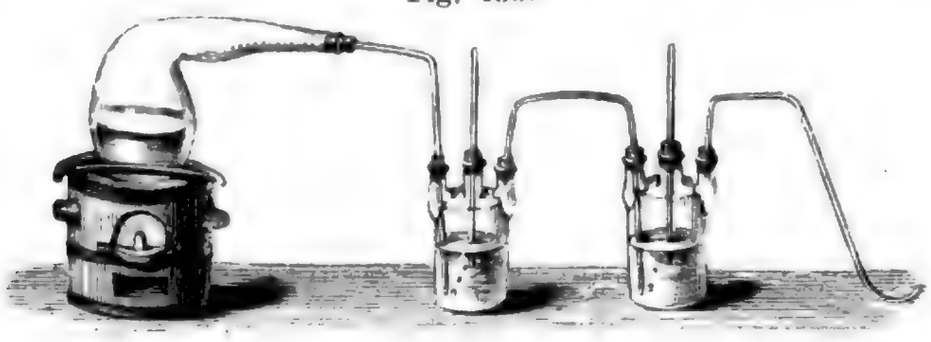
Darstellung von Sumpfgas.

Zur Darstellung reinen Sumpfgases wird eine innige Mischung von trockenem essigsauren Natron und Kalkhydrat, oder besser einem Gemenge von Kali- und Kalkhydrat, wie man es durch Zusatz von gepulvertem gebrannten Kalk zu einer concentrirten Kalilauge erhält, in einem an einem Ende verschlossenen Flintenlaufe, an dessen anderes Ende eine Gasleitungsröhre angepasst ist, zum Glühen erhitzt, und das Gas über Wasser aufgefangen. Eine Glasretorte, wie es auch wohl vorgeschlagen wird, zu nehmen, ist nicht rathsam, da dieselbe gewöhnlich springt. Man erhitzt den das Gemenge enthaltenden Flintenlauf zum Glühen, indem man ihn durch einen Ofen steckt, der mit glühenden Kohlen gefüllt wird.

Darstellung des ölbildenden Gases.

Die zweckmässigste Methode der Darstellung des ölbildenden Gases ist folgende durch Fig. 136 versinnlichte. In einen geräumigen Kolben oder eine geräumige Re-

Fig. 135.



torte bringt man ein Gemenge von 1 Gewichtstheil Alkohol und 5—6 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure, und so viel feinen vorher gereinigten Sand, dass das

Digitized by Google

Ganze einen dicken Brei bildet. An die Retorte oder den Kolben, worin sich das Gemisch befindet, fügt man zwei Waschflaschen an, von denen die eine Wasser, und die andere Kalilauge enthält, und befestigt an die letztere die Gasleitungsröhre, welche in die pneumatische Wanne, die mit warmem Wasser gefüllt ist, führt. Die Retorte wird hierauf im Sandbade erhitzt, und das sich entwickelnde Gas durch die Waschflaschen geleitet, wo es von mit übergerissener Schwefelsäure, schwefliger Säure und Kohlensäure befreit wird. Es wird wegen seiner nicht unbedeutenden Löslichkeit in kaltem Wasser über warmem aufgefangen. Von 50 Grm. Alkohol von 80 Proc. erhält man auf diese Weise über 22 Liter Gas.

Versuche mit ölbildendem Gase.

Zur Erläuterung der wichtigeren Eigenschaften und Beziehungen des ölbildenden Gases können folgende Versuche dienen:

Eine mit Metallfassung und Hahn versehene tubulirte Gasglocke fülle man in der pneumatischen Wanne mit ölbildendem Gase. Wenn die Glocke mit Gas gefüllt ist, schiebe man sie, ohne sie aus dem Wasser herauszuheben von der Brücke weg, und drücke sie, indem man gleichzeitig den Hahn öffnet, und das ausströmende Gas durch einen Gehülfen anzünden lässt, in das Wasser der pneumatischen Wanne herab. Das Gas brennt dann aus der Tubulatur der Glocke mit einer mehr wie schuhhohen leuchtenden Flamme heraus.

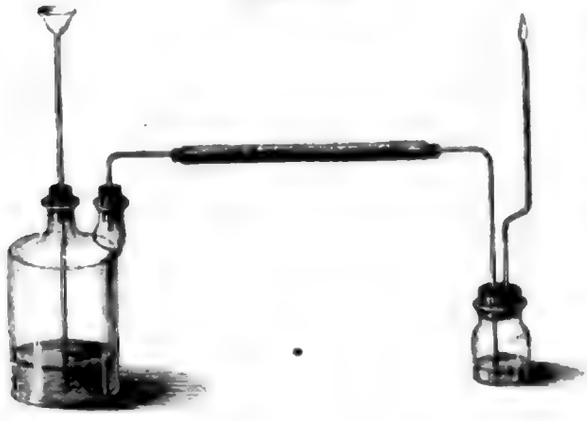
Man fülle einen Gasometer, der vorher sorgfältig gereinigt wurde, und namentlich keine Spur Sauerstoff enthalten darf, mit ölbildendem Gase an, und befestige hierauf an die Ausströmungsöffnung desselben eine nach aufwärts gerichtete in eine feine Oeffnung endigende Glasröhre. Lässt man nun das Gas ausströmen, so brennt es mit einer schmalen, blendend hellen Flamme, ähnlich der des Leuchtgases, heraus. Hält man in die Flamme eine weisse Porzellanplatte, so setzt sich darauf Kohlenstoff in Gestalt von Russ ab. Befestigt man auf die Glasröhre luftdicht die verschiedenen Arten der Gasbrenner, und zündet dann das ausströmende Gas an, so erhält man die diesen Gasbrennern eigenthümlichen Flammen (Fledermausflügel, Fischschwanzbrenner, einfacher Strahl etc.). Um die Abscheidung des Kohlenstoffs aus dem ölbildenden Gase durch Chlor zu zeigen, füllt man einen auf der Brücke der pneumatischen Wanne stehenden Cylinder zu $^2/_3$ mit Chlorgas, und lässt nun dazu rasch, indem man es aus einem damit gefüllten Gasometer zuführt, ölbildendes Gas treten, so dass derselbe völlig gefüllt wird. Nimmt man hierauf den Cylinder mit einer Glasplatte bedeckt von der Brücke, stellt ihn aufrecht, und nähert der Oeffnung desselben einen brennenden Körper, so entsteht, indem der Wasserstoff des ölbildenden Gases sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoff vereinigt, eine schwache Verpuffung, und der ausgeschiedene Kohlenstoff steigt als eine dichte Rauchwolke in die Höhe.

Zur Erläuterung der das Leuchten der Flammen bedingenden Momente können folgende Versuche angestellt werden:

Versuche zur Erläuterung der Theorie der Flamme

Man entwickele Wasserstoffgas, und lasse dieses aus einer feinen Spitze ausströmen. Angezündet brennt es mit kaum sichtbarer, schwach gelblicher Flamme.

Fig. 136.



In einem zweiten Apparate entwickele man ebenfalls Wasserstoffgas, lasse dieses aber durch eine Flasche streichen, auf deren Boden sich ein flüchtiger flüssiger Kohlenwasserstoff, Steinöl oder Benzol oder dergleichen, befindet. An diese Flasche füge man, wie es Fig. 136 versinnlicht, die Ausströmungsröhre, eine bajonettförmig gebogene und in eine feine Oeffnung endigende Glasröhre an. Zündet man nun das Gas, nachdem alle atmosphärische Luft aus dem Apparate

Digitized by Google

ausgetrieben ist, an, so brennt es nun, da es den flüssigen Kohlenwasserstoff dampfförmig mit sich führt, mit heller, leuchtender weisser Flamme, und hält man eine kalte weisse Porzellanplatte in die Flamme, so schlägt sich darauf der Kohlenstoff als Russ nieder. Für das Gelingen dieses Versuchs ist es wesentlich, dass die Röhre, welche den Wasserstoffentwickelungsapparat mit der das Steinöl oder Benzol enthaltenden Flasche verbindet, nicht in die Flüssigkeit eintaucht, da es sonst einen unterbrochenen Gasstrom gibt, und sich dann das ausströmende Gas nicht zu einer permanenten Flamme entzünden lässt.

Um zu zeigen, dass es immer ein feinvertheilter glühender Körper ist, der die Flamme leuchtend macht, dass es aber keineswegs gerade Kohlenstoff sein muss, ändert man den soeben beschriebenen Versuch derart ab, dass man in die Flasche des Apparates Fig. 136 statt Benzols oder eines anderen flüssigen Kohlenwasserstoffs etwas Chromsuperchlorid, eine blutrothe, sehr flüchtige Flüssigkeit gibt. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas nimmt in diesem Falle den Dampf des Chromsuperchlorids mit, und zündet man das entweichende Gas an, so brennt es mit einer sehr leuchtenden, grünlich weissen Flamme, indem darin fein vertheiltes glühendes Chromoxyd suspendirt ist. Dass dem wirklich so ist, zeigt man einfach dadurch, dass man, wie im vorigen Versuche, eine Porzellanplatte in die Flamme hält. Es schlägt sich darauf schön grünes Chromoxyd nieder, welches sich auch beständig an der Ausströmungsöffnung der Glasröhre absetzt. Da dadurch dieselbe leicht verstopft werden kann, so ist es gut, dieselbe nicht zu enge zu machen.

Versuch zur Erläuterung der Davy'schen Sicherheitslampe.

Zur Erläuterung der Theorie der Davy'schen Sicherheitslampe dienen folgende Versuche:

Man hält in die Flamme einer Kerze oder des ölbildenden Gases ein Stück eines Metalldrahtgewebes. Die Flamme geht durch letzteres nicht durch, sondern wird unterbrochen, und oberhalb desselben erhebt sich nun eine Rauchsäule.

Hält man über die feine Ausströmungsröhre eines Wasserstoffentwickelungsapparates, ein paar Linien von derselben entfernt, ein Stück eines Metalldrahtsiebes, und entzündet das durch selbes strömende Wasserstoffgas oberhalb des Siebes, so brennt es hier fort, die Flamme setzt sich aber nicht durch das Sieb hindurch zur Ausströmungsöffnung fort, sondern brennt nur oberhalb desselben.

Zündet man dagegen das Gas an der Ausströmungsöffnung an, und hält dann das Sieb in die Flamme, so brennt es nur unterhalb, aber nicht oberhalb desselben. Die wirklich schützende Wirkung der Sicherheitslampe lässt sich sehr bequem auf folgende Weise zeigen:

Man stellt eine grosse Glasglocke mit der Oeffnung nach oben auf einen Korb, wie er für Kolben und Retorten benutzt wird, und giesst in die Glasglocke etwas Aether. Der Aetherdampf bildet mit der Luft ein explosives Gemenge, und senkt man nun einen an einem Drahte befestigten brennenden Wachsstock in die Glocke, so entzündet sich das Gasgemenge. Senkt man aber nicht einen Wachsstock, sondern die Davy'sche Sicherheitslampe in die Glocke, so verbrennt das explosive Gemisch nur innerhalb der Lampe.

Darstellung von Leuchtgas im Kleinen

Die Bildung von Leuchtgas bei der trockenen Destillation der Steinkohlen versinnlicht nachstehender Versuch: In eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glase, oder auch wohl in einen an einem Ende verschlossenen Flintenlauf bringt man gröblich gepulverte Steinkohlen, und fügt daran eine Kugelröhre, und an diese eine Wulf'sche Flasche an, auf deren Boden sich etwas gelöschter Kalk, oder wohl auch Kalkmilch befindet. An den anderen Tubulus der Wulf'schen Flasche befestigt man eine zu einer feinen Oeffnung ausgezogene bajonettförmig gebogene Glasröhre, oder eine solche, an der ein Gasbrenner angebracht ist. Man erhitzt hierauf die Retorte oder den Flintenlauf zum Glühen, und nähert nach einiger Zeit der Ausströmungsöffnung einen brennenden Körper. Das entweichende Gas wird mit heller,

Digitized by Google

leuchtender weisser Flamme brennen. In der Kugelröhre und Wulf'schen Flasche sammelt sich Theer und Theeröl an, und die Kohlensäure, schweflige Säure und der Schwefelwasserstoff werden vom Kalk zurückgehalten. Fig. 137 versinnlicht den Apparat.

Wenn man Gaseinrichtung besitzt, lassen sich die verschiedenen Färbungen, Verschieden gefärbte Flammen

Fig. 137.

welche der Flamme durch gewisse Substanzen ertheilt werden, auf folgende Weise zeigen:

Man stellt sechs Bunsen'sche Gaslampen in eine Reihe nebeneinander, und streut auf die aus Gaskohle gefertigten Brenner der ersten etwas Kochsalz, der zweiten etwas Salpeter, der dritten Chlorbaryum, der vierten salpetersauren Strontian, der fünften Borsäure, und der sechsten Kupfervitriol. Zündet man nun die Lampen an, so brennt 1 mit intensiv gelber, 2 mit violetter, 3 mit grünlich gelber, 4 mit purpurrother, 5 mit intensiv grüner und 6 mit blaugrüner Flamme.

Steht Gaseinrichtung nicht zu Gebote, so kann man den Versuch auch mit Weingeistlampen anstellen, indem man auf den Docht derselben die oben genannten Substanzen streut.

Kohlenstoff und Stickstoff

vereinigen sich in mehreren Verhältnissen. Der Charakter dieser Verbindungen aber lässt es zweckmässig erscheinen, sie erst in der organischen Chemie zu beschreiben. Kohlenstoff und Stickstoff.

Kohlenstoff und Schwefel.

Es ist eine einzige Verbindung dieser beiden Elemente bekannt. Kohlenstoff u. Schwefel.

Digitized by Google

Kohlensulfid. Schwefelkohlenstoff.

Formel CS_2. Aeq. 38. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 15,79; Schwefel 84,21. Specif. Gewicht bei 0° 1,293, bei 15° C. 1,271 (Wasser = 1) Specif. Gewicht des Dampfes 2,6325 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Kohlensulfid oder der Schwefelkohlenstoff stellt eine farblose, sehr dünne und bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, welche einen sehr unangenehmen, lauchartigen, an den der Ructus nach dem Genusse von Rettigen erinnernden Geruch besitzt und sehr flüchtig ist. Schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch und unter starker Verdunstungskälte sich verflüchtigend, siedet sie schon bei + 48° C. Sie ist schwerer wie Wasser, sinkt darin unter und ist darin unlöslich. Der Schwefelkohlenstoff ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme und sehr starker Wärmeentwickelung zu Kohlensäure und schwefliger Säure. Mit Stickoxydgas gemengt und angezündet verbrennt er mit einer schönen, weissen Flamme und gewöhnlich ohne Explosion, mit Sauerstoffgas dagegen gemengt und mit einem brennenden Körper berührt, explodirt er mit grosser Heftigkeit.

Wird der Schwefelkohlenstoff eingeathmet, so bewirkt er, ähnlich wie Aether und Chloroform, Betäubung. Metalle in seinem Gase geglüht verwandeln sich in Schwefelmetalle.

Der Schwefelkohlenstoff mischt sich mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, und ist das beste Lösungsmittel für Schwefel und Phosphor. Lässt man diese Lösungen langsam verdunsten, so scheidet sich der Schwefel oder Phosphor in regelmässigen Krystallen ab. Auch Jod wird von Schwefelkohlenstoff in bedeutender Menge aufgenommen, und derselbe ist insofern ein sehr empfindliches Reagens auf Jod, als er durch die geringste Spur aufgenommenen Jods sich dunkelrosenroth färbt. Bei grösserem Jodgehalt ist die Lösung violettroth bis dunkelroth. Auch mehrere organische Stoffe löst der Schwefelkohlenstoff auf, so Campher, Harze, Oele u. a. m.

Der Schwefelkohlenstoff ist eine Sulfosäure und bildet mit Schwefelmetallen die Sulfocarbonate.

Seiner Formel nach kann der Schwefelkohlenstoff betrachtet werden als Kohlensäure, in der der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist, und in der That, so wie sich die Kohlensäure mit Metalloxyden zu den kohlensauren Salzen vereinigt, so vereinigt sich der Schwefelkohlenstoff mit gewissen Schwefelmetallen zu Verbindungen, welche den Charakter der sogenannten Sulfosalze zeigen, und in denen der Schwefelkohlenstoff der elektronegative Bestandtheil ist. So wie die Verbindungen des Schwefelkohlenstoffs mit Schwefelmetallen mit den kohlensauren Salzen gleichen Typus der Zusammensetzung besitzen, so sind sie auch nicht selten mit ihnen isomorph.

Aus diesen Gründen betrachtet man das Kohlensulfid als eine Sulfo-

Digitized by Google

säure, und hat es auch wohl Sulfokohlensäure, und seine Verbindungen mit Schwefelmetallen Sulfocarbonate genannt.

Vorkommen. Schwefelkohlenstoff ist in der Natur noch nicht fertig gebildet angetroffen. Er bildet sich, wenn man Schwefeldampf über glühende Kohlen leitet. Vorkommen.

Darstellung. Man erhält den Schwefelkohlenstoff, indem man in einem Porzellanrohr Kohlen zum Glühen erhitzt und nun Schwefeldampf darüber leitet. Darstellung.

Volumenverhältnisse.

In Dampfform enthält der Schwefelkohlenstoff in einem Volumen: Volumenverhältnisse.

$^1/_3$ Vol. Schwefeldampf	2,2180
$^1/_2$ „ Kohlenstoffdampf . . .	0,4145
1 Vol. Kohlensulfid	2,6325.

Die durch den Versuch gefundene Dichtigkeit des Kohlensulfiddampfes ist 2,67.

Da aber die Formel des Schwefelkohlenstoffs CS_2 und das Aequivalentvolumen des Schwefels $^1/_3$ Volumen, jenes des Kohlenstoffs 1 Volumen ist, so sind in einem Aequivalente Schwefelkohlenstoff enthalten:

$^2/_3$ Vol. Schwefeldampf	4,4360
1 „ Kohlenstoffdampf . . .	0,8292
2 Vol. CS_2	$\frac{5,2652}{2} = 2,6326,$

und das Aequivalentvolumen des Kohlensulfides wäre = 2 Volumina.

Geschichtliches. Der Schwefelkohlenstoff wurde 1796 von Lampadius entdeckt. Seine Natur wurde zuerst näher von Clement und Desormes erforscht. Geschichtliches.

Kohlenstoff und Chlor.

Kohlenstoff und Chlor vereinigen sich direct weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, doch können auf indirectem Wege mehrere Verbindungen dieser beiden Elemente dargestellt werden. Diese Verbindungen sind folgende: Kohlenstoff und Chlor.

CCl. Kohlenchlorür oder Einfach-Chlorkohlenstoff. Farblose Flüssigkeit von 1,62 specif. Gewicht, in Wasser untersinkend und darin unlöslich. Siedet bei 122° C. Man erhält sie, wenn man den Dampf des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs: C_2Cl_3, durch eine mit Porzellanscherben gefüllte und zum Glühen erhitzte Porzellanröhre leitet. Kohlenchlorür.

Digitized by Google

Kohlensesquichlorid.

$C_2 Cl_3$. Anderthalb-Chlorkohlenstoff oder Kohlensesquichlorid. Farblose Krystalle von campherartigem Geruch, bei 160° C. schmelzend und bei 180° C. siedend. Verdampft aber, ähnlich dem Campher, schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol. Wurde neuerer Zeit als Heilmittel gegen Cholera angewendet. Das Kohlensesquichlorid bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf die flüssige Verbindung des ölbildenden Gases mit Chlor: $C_4 H_4 Cl_2$.

$$C_4 H_4 Cl_2 + 8 Cl = 2 C_2 Cl_3 + 4 H Cl.$$

Kohlenchlorid.

$C Cl_2$. Kohlenchlorid oder Zweifach-Cklorkohlenstoff. Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,56 specif. Gewicht, von aromatischem Geruch und bei 77° C. siedend. So wie die vorigen im Wasser nicht, leicht aber in Alkohol und Aether löslich. Bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff in der Glühhitze, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorschwefel. Ferner beim Zusammenbringen von überschüssigem Chlor und Sumpfgas im Sonnenlicht:

$$C_2 H_4 + 8 Cl = 2 C Cl_2 + 4 H Cl.$$

Die weiteren Beziehungen dieser Verbindungen finden ihre Erörterung in der organischen Chemie.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit den anderen nichtmetallischen Elementen sind nicht oder noch nicht genauer bekannt.

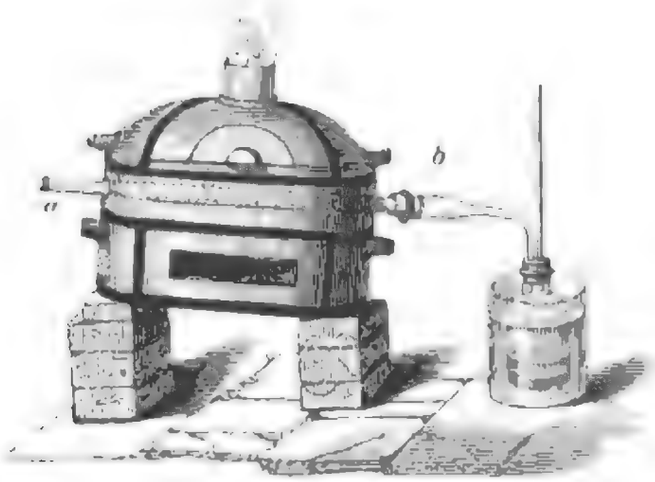
Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Schwefelkohlenstoffs.

Zur Darstellung des Schwefelkohlenstoffs behufs eines Collegienversuchs eignet sich am besten der Apparat Fig. 138.

Das durch den Ofen gesteckte Porzellanrohr *a b* wird mit kleinen Kohlenstücken gefüllt, das eine Ende bei *a* mittelst eines Korks verschlossen, und so weit aus dem Ofen herausragen gelassen, dass der Kork nicht anbrennen kann, das andere Ende *b* mit einem gebogenen Vorstoss versehen, dessen Spitze ein wenig in die als Vorlage dienende und zum Theil mit Wasser gefüllte Flasche taucht, die bei der Operation in eiskaltem Wasser steht. Man erhitzt nun die etwas geneigt im Ofen liegende Porzellanröhre zum Glühen, trägt dann bei *a* ein Stück Schwefel ein, und verschliesst die Oeffnung gleich wieder mit dem Korke. Der Schwefel schmilzt, fliesst in dem geneigten Rohre gegen *b* zu, verwandelt sich in Dampf, und vereinigt sich nun mit der glühenden Kohle zu Schwefelkohlenstoff, welcher sich in der Vorlage, im Wasser derselben untersinkend, zu ölartigen Tropfen verdichtet. Lässt die Dampfentwickelung

Fig. 138.



Digitized by Google

nach, so bringt man ein neues Stück Schwefel bei *a* ein, und fährt damit fort, so lange sich noch Schwefelkohlenstoff bildet. Der so erhaltene Schwefelkohlenstoff ist noch nicht rein, sondern enthält überschüssigen Schwefel gelöst. Durch Destillation aus einer Retorte im Wasserbade wird er davon befreit

Experimente damit.

Der Versuch, welcher die glänzende und ohne Explosion stattfindende Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs in Stickoxydgas zeigt, wurde bereits beim Stickoxydgase beschrieben. Um aber die heftige Explosion zu zeigen, welche stattfindet, wenn man ein Gemenge von Sauerstoff und Schwefelkohlenstoff mit einem brennenden Körper berührt, bringt man in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Zweipfund-Flasche einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, verschliesst hierauf die Flasche mit dem Kork, schüttelt tüchtig, umwickelt sie hierauf sehr sorgfältig bis zum Halse herauf mit einem starken Tuche, befestigt einen brennenden Spahn an einem Stocke, öffnet den Kork, und führt den brennenden Spahn in die Mündung der Flasche. Die Explosion erfolgt augenblicklich, und ist gewöhnlich so heftig, dass das Tuch gewaltsam zerrissen, und die Flasche in viele Stücke zertrümmert wird.

Dieser Versuch ist daher nur mit grosser Vorsicht anzustellen.

Ozon.

Symbol $\dot{O}$. Syn. ozonisirter Sauerstoff, activer Sauerstoff, erregter Sauerstoff.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das bei der Elektrolyse des Wassers erhaltene Sauerstoffgas, sowie auch solches, durch welches man zahlreiche elektrische Funken schlagen liess, enthält eine geringe Menge eines Körpers beigemengt, der sehr merkwürdige Eigenschaften besitzt und nach den bisher darüber angestellten Beobachtungen als eine allotropische Modification des Sauerstoffs angesehen werden muss. Derselbe Körper bildet sich auch unter verschiedenen Bedingungen, wenn man die Imponderabilien und einige chemische Agentien auf atmosphärische Luft einwirken lässt, aber auch hier nur in sehr geringer Menge.

Das Ozon ist wahrscheinlich eine allotropische Modification des Sauerstoffs

Das Ozon oder der active Sauerstoff weicht in seinen Eigenschaften von dem gewöhnlichen Sauerstoff in sehr bemerkenswerther Weise ab. Seine bis nun mit Sicherheit festgestellten Eigenschaften sind folgende: Das Ozon besitzt einen charakteristischen und sehr durchdringenden Geruch, es reizt, eingeathmet, die Respirationsorgane sehr heftig und erregt Husten, es ist überhaupt sehr giftig und tödtet kleinere Thiere rasch, vor Allem aber ist es dadurch ausgezeichnet, dass es das energischste Oxydationsmittel ist, was wir kennen. Während der gewöhnliche Sauerstoff sich meist erst bei höherer Temperatur mit anderen Körpern chemisch vereinigt, wirkt das Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei blosser Berührung energisch oxydirend, und führt die meisten Körper dabei in die höchste Oxydationsstufe über, die sie überhaupt bilden können. So wird Silber dadurch in Silbersuperoxyd, Phosphor in Phosphorsäure, Arsen in Arsensäure, Schwefel, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in Schwefelsäure, Blei und Bleioxyd in Bleisuperoxyd, Man-

und wirkt bei gewöhnlicher Temperatur energisch oxydirend.

Digitized by Google

ganoxydul in Mangansuperoxyd, Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd, Ammoniak in salpetersaures Ammoniak u. s. w. verwandelt. Das Ozon macht ferner aus Jodkalium Jod frei, was am einfachsten daraus erhellt, dass mit Jodkaliumlösung bereiteter Stärkekleister bei Gegenwart von Ozon sich sofort aufs tiefste bläut. Das durch Ozon aus dem Jodkalium in Freiheit gesetzte Jod vereinigt sich nämlich mit dem Stärkemehl zu einem blauen Körper: der Jodstärke. Mit Jodkaliumkleister bestrichene Papierstreifen führen den Namen Ozonometer, und sind das empfindlichste Reagens auf Ozon. Auch viele organische Körper werden durch Ozon sehr energisch oxydirt und unter Umständen förmlich verbrannt, d. h. in die einfachsten Verbindungen verwandelt, andere werden dadurch in einer bestimmten, bei einem gewissen Punkte stehenbleibenden Weise verändert. Guajaktinctur wird dadurch gebläut, organische Farbstoffe aber, so namentlich Indigolösung, werden sehr rasch gebleicht. Es ist das Ozon ein sehr energisches Bleichmittel, eben in Folge seiner oxydirenden Wirkungen. Alle diejenigen Substanzen, die sich durch Ozon oxydiren, entozonisiren die ozonisirte Luft, d. h. sie nehmen den activen Sauerstoff auf, und die rückständige Luft enthält nun den Sauerstoff in der gewöhnlichen Modification.

Ozonometer.

Ozon ist ein heftiges Bleichmittel.

Durch Glühhitze wird das Ozon zersetzt, oder es wird dadurch der active Sauerstoff wieder in gewöhnlichen verwandelt. Lässt man stark ozonisirten Sauerstoff, d. h. solchen, der Jodkaliumstärke energisch bläut, den charakteristischen Geruch des Ozons zeigt u. s. w., durch eine zum Glühen erhitzte Glasröhre streichen, so entweicht daraus gewöhnlicher Sauerstoff, der nicht mehr im Geringsten die Fähigkeit besitzt, Jodkaliumstärke zu bläuen.

Vorkommen. Geringe Mengen von Ozon sind in der atmosphärischen Luft enthalten; der Gehalt derselben an Ozon ist übrigens sehr schwankend und, wie es scheint, von Jahreszeit, Temperatur, elektrischer Spannung und anderen Momenten abhängig.

Vorkommen.

Bildung. Von einer Darstellung des Ozons kann nicht die Rede sein, da eine Methode, sich diesen merkwürdigen Körper in erheblicher Menge zu verschaffen, noch fehlt. Man kann Tausende von elektrischen Funken durch reines Sauerstoffgas schlagen lassen, und immer wird nur eine höchst geringe Menge von Sauerstoff in die active Modification verwandelt sein. Schafft man das gebildete Ozon immer wieder fort, so kann man allerdings allen Sauerstoff bis auf das letzte Theilchen in Ozon verwandeln, allein das Fortschaffen besteht eben nur in der Entozonisirung, in der Verwendung des Ozons, und so lässt sich darauf keine Methode der Darstellung gründen. Wenn atmosphärische Luft so stark wie möglich mit Ozon beladen ist, enthält sie immer erst $^1/_{1300}$ dieses Körpers. Die Unmöglichkeit, Ozon sich in grösserer Menge zu verschaffen, ist der Grund, warum die Eigenschaften des reinen Ozons eigentlich noch gar nicht bekannt sind und sich alle Angaben nur auf Gemenge von gewöhnlichem Sauerstoff und geringen Mengen Ozon beziehen. Das, was wir

Bildung.

Digitized by Google

von den Eigenschaften derartiger Gemenge kennen, berechtigt uns aber anzunehmen, dass das Ozon im reinen Zustande grossartige Wirkungen hervorbringen müsste.

Ozon bildet sich auf elektrischem, elektrolytischem und chemischem Wege.

Die Bildungsweisen des Ozons sind sehr mannigfach; es kann nämlich das Ozon auf elektrischem, auf elektrolytischem und auf chemischem Wege erzeugt werden. Lässt man durch reines Sauerstoffgas zahlreiche elektrische Funken aus einer kräftigen Elektrisirmaschine schlagen, so zeigt das Sauerstoffgas bald den charakteristischen Geruch des Ozons und bläut Jodkaliumstärke merklich. Auf elektrolytischem Wege bildet sich Ozon durch Zersetzung von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser mittelst eines galvanischen Stroms: das am positiven Pole sich ausscheidende Sauerstoffgas zeigt Geruch und Eigenschaften des Ozons. Der wirksamste Weg zur Ozonisirung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft ist aber der chemische: indem man Phosphor bei Gegenwart von etwas Wasser mit atmosphärischer Luft in Berührung bringt. Ozon bildet sich ferner bei langsamen Verbrennungen verschiedener Körper, so z. B. des Aethers, und vielleicht bei allen Oxydationen, die bei nicht zu hoher Temperatur vor sich gehen. Manche Körper, insbesondere organische, wie Terpentinöl und andere ätherische Oele, haben ferner die merkwürdige Eigenschaft, bei längerer Berührung mit Luft, namentlich unter dem Einflusse des Lichts, sich mit Sauerstoff zu beladen, selben, ohne sich mit ihm chemisch zu verbinden, zu ozonisiren und ihn an andere oxydable Körper wieder abzugeben. Diese Körper wirken also oxydirend und rufen alle charakteristischen Erscheinungen des ozonisirten Sauerstoffs hervor. Man nennt solche Körper Ozonträger. Sie geben zuweilen ihren Sauerstoff ohne Weiteres an oxydirbare Körper ab, zuweilen aber erst unter Mithülfe eines dritten, der ihn von dem einen Körper auf den anderen gewissermassen überträgt. Solche übertragende Körper sind meist organische, worunter insbesondere die Blutzellen zu erwähnen sind; es gehören dazu aber auch anorganische, wie z. B. Platin, als Platinmohr oder Platinschwamm. Die physiologische Bedeutung dieser höchst merkwürdigen Thatsachen kann erst in der organischen Chemie erörtert werden.

Ozonträger.

und Ozon übertragende Körper.

Geschichtliches. Das Ozon wurde von Schönbein 1840 entdeckt, in welchem Jahre er zeigte, dass der sogenannte elektrische Geruch von einer eigenthümlichen gasförmigen Materie herrühre, die auch bei der Elektrolyse des Wassers erzeugt werde. Seit jener Periode hat Schönbein sich unablässig mit diesem Gegenstande beschäftigt und die wichtigsten Thatsachen ermittelt; so hat er namentlich auch die Beziehungen des Ozons zu den Ozonträgern, und letzterer zu den übertragenden Körpern entdeckt. Ausser Schönbein haben Marignac, de la Rive, Baumert und Williamson sich eingehender mit dem Ozon beschäftigt.

Geschichtliches.

Digitized by Google

Chemische Technik und Experimente.

Um die Bildung von Ozon auf elektrischem Wege zu versinnlichen, verfährt man am bequemsten in nachstehender Weise:

Eine kleine, mehrere Zoll hohe, etwa einen Zoll weite Flasche, mit eingeriebenem Stöpsel und zwei eingeschmolzenen Platindrähten versehen, die, durch entgegengesetzte Punkte der Flasche gehend, so weit in das Innere derselben reichen, dass die einander zugekehrten Drahtenden noch etwa 4 — 5‴ von einander abstehen, wird mit reinem Sauerstoffgase, aus chlorsaurem Kali bereitet, gefüllt, und hierauf das eine ausserhalb der Flasche befindliche Drahtende mit dem ersten Leiter einer kräftigen Elektrisirmaschine, das entsprechende andere Drahtende aber mit der Erde in leitende Verbindung gesetzt. Lässt man nun einige Minuten lang Funken durchschlagen, so hat nach Verlauf dieser Zeit der Sauerstoff Geruch und Eigenschaften des Ozons angenommen, und bläut Jodkaliumstärke.

Die Erläuterung der Bildung des Ozons durch Elektrolyse des Wassers fällt mit dem Experiment der Elektrolyse des Wassers selbst zusammen (vgl. Fig. 39). Man verwendet zu dem Versuche ein Gemisch von 1 Thl. Schwefelsäure, und 12 Thln. Wasser, oder auch wohl eine schwefelsäurehaltige Chromsäurelösung und es muss die Elektrolyse bei möglichst niederer Temperatur vorgenommen werden.

Das zweckmässigste Verfahren, um Luft möglichst stark zu ozonisiren, ist folgendes:

In einen Ballon, wie er zur Versendung von Schwefelsäure verwendet wird, von der in Fig. 139. abgebildeten Form und etwa 30 Liter Capacität, bringt man ein paar Stücke Phosphor von reiner Oberfläche, und so viel Wasser, dass der Phosphor nur zur Hälfte mit Wasser bedeckt ist. Man verschliesst die Mündung der Flasche lose mit einem Stöpsel, und überlässt nun das Ganze bei einer Temperatur von 16 — 20° C. mehrere Stunden sich selbt. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Luft des Ballons so stark ozonisirt, dass ein feuchtes Jodkaliumstärkepapier, in den Ballon eingeführt, augenblicklich schwarzblau wird.

Fig. 139.

Mit dieser so ozonisirten Luft lassen sich nun alle für das Ozon charakteristischen Erscheinungen hervorrufen. Für Collegienversuche eignen sich vorzugsweise nachstehende Versuche: Ein mit Bleioxydhydrat bestrichener Papierstreifen wird braun, ebenso ein mit Manganoxydulauflösung getränkter, ein mit Schwefelblei braun gefärbter wird gebleicht, Indigolösung entfärbt, und Guajaktinctur gebläut, ein feuchtes blankes Silberblech bedeckt sich allmählich mit einer schwarzen Kruste von Silbersuperoxyd (letzterer Versuch verlangt einige Zeit).

Um die Bildung des Ozons bei der langsamen Verbrennung des Aethers (einer brennbaren flüchtigen Flüssigkeit) zu zeigen, gibt man auf den Boden einer lufthaltenden, durch einen Glasstöpsel verschliessbaren Flasche etwa 50 Grm. Wasser, und einige Gramm Aether. Hierauf führt man in die Flasche eine nicht ganz zum Glühen erhitzte, ziemlich dicke Platindrahtspirale ein, und schüttelt die Flüssigkeit; hat man diese Operation ein paar Mal wiederholt, und man führt gleichzeitig mit der erhitzten Drahtspirale und neben derselben ein feuchtes Jodkaliumstärkepapier ein, so bläut sich dieses sofort aufs tiefste. Die rasche Uebertragung des Ozons von soge-

Digitized by Google

nannten Ozonträgern auf dritte Körper durch Vermittelung von Platinmohr oder Blutkörperchen lässt sich durch sehr schlagende Versuche veranschaulichen.

Löst man in einigen Grammen Guajaktinctur zwei oder drei Tropfen stark ozonisirten Terpentinöls auf, was man erhält, indem man Terpentinöl namentlich zur Winterszeit unter häufigem Schütteln dem Sonnenlichte aussetzt, und daran erkennt, dass solches Oel die Korkstopfen ähnlich dem Chlor bleicht, — so bläut sich die Guajaktinctur nicht, beinahe augenblicklich aber, wenn man etwas Platinmohr oder Blutkörperchenlösung zufügt. Ozonisirtes Terpentinöl bleicht zwar beim Schütteln Indigolösung, aber ziemlich langsam, nach Zusatz von Blutkörperchen oder Platinmohr aber tritt sofort vollständige Entfärbung ein. Aehnlich verhalten sich ozonisirter Aether und Bittermandelöl.

Digitized by Google

Zweiter Theil.

Metalle.

Digitized by Google

Digitized by Google

Allgemeine Betrachtungen.

Die zweite Abtheilung der Elemente oder Grundstoffe umfasst die sogenannten Metalle. Wir haben zu den Metalloiden diejenigen Elemente gezählt, welchen die charakteristischen Eigenschaften der Metalle abgehen; als solche aber haben wir bezeichnet den eigenthümlichen Glanz, Undurchsichtigkeit und die Fähigkeit, Wärme und Elektricität zu leiten. In der That ist man bei dem Mangel der Metalloide an gemeinsamen Charakteren genöthigt, ihre Definition negativ zu fassen, während die Metalle bei aller Verschiedenheit und Mannigfaltigkeit, welche sie sonst zeigen, doch so viel Uebereinstimmung besitzen, dass man bei ihnen von allgemeinen Charakteren sprechen kann. Doch ist zu bemerken, dass auch hier Uebergänge bestehen und einzelne Elemente der Zwieschlächtigkeit ihrer Charaktere halber ebenso gut zu den Metalloiden wie zu den Metallen gezählt werden können, so namentlich Arsen, Antimon und Tellur.

Da eine übersichtliche Darstellung des allgemeinen Charakters und der Eigenschaften der Metalle überhaupt, sowie ihrer wichtigeren Beziehungen gestatten wird, uns bei der Betrachtung der einzelnen Metalle viel kürzer zu fassen, und auch dem Lernenden das Studium dieser Abschnitte dadurch wesentlich erleichtert wird, so wollen wir der Beschreibung der einzelnen Metalle und ihrer Verbindungen allgemeine Betrachtungen vorangehen lassen.

Eigenschaften der Metalle. Indem wir bei der Betrachtung der Eigenschaften der Metalle mit ihren sogenannten physikalischen beginnen, sind es vorzugsweise folgende, die eine ausführliche Erwähnung erfordern: Eigenschaften der Metalle. Physikalische.

1. Alle Metalle zeigen im reinen Zustande einen eigenthümlichen spiegelnden Glanz, den sogenannten Metallglanz, wie ihn z. B. Silber, Gold, Quecksilber in ausgeprägtem Grade darbieten. Dieser Glanz ist mehr oder weniger allen Metallen ohne Ausnahme eigenthümlich, doch Metallglanz.

Digitized by Google

nur dann, wenn sie compacte Massen bilden, während sie in feinvertheiltem, gepulvertem Zustande ihn nicht besitzen, sondern dann graue oder schwarze Pulver darstellen, die erst wenn sie unter dem Polirstahl behandelt, oder wenn sie zum Schmelzen erhitzt werden, diesen Glanz wieder annehmen. So ist das Silber im feinvertheilten Zustande ein wenig scheinbares schwarzgraues Pulver.

Verhalten gegen Wärme und Elektricität.

2. Alle Metalle sind gute Wärme- und Elektricitätsleiter, jedoch in sehr ungleichem Grade. So ist das Silber ein besserer Wärmeleiter als das Kupfer, dieses ein besserer als das Gold u. s. w.; die Wärmeleitungsfähigkeit des Silbers verhält sich zu der des Wismuths wie 1000 : 18. Ganz ähnlich verhalten sich die Metalle in Bezug auf ihre Elektricitätsleitungsfähigkeit. Das Leitungsvermögen der Metalle für die Elektricität ist nämlich dem für die Wärme sehr ähnlich. So ist auch hier das Silber ein besserer Leiter als das Kupfer, dieses ein besserer als das Gold u. s. w. Auch hier ist übrigens der compacte Zustand der Metalle sehr wesentlich, und leiten sie im feinvertheilten Zustande viel weniger.

Aggregatzustand u. Farbe.

3. Mit Ausnahme des Quecksilbers sind alle übrigen Metalle bei gewöhnlicher Temperatur fest, nur das Quecksilber ist flüssig. Sie sind im compacten Zustande weiss oder farblos, zuweilen ins Blaue oder Graue ziehend. Nur Gold, Kupfer, Calcium und Strontium haben bestimmte Farben. Viele Metalle kennt man im krystallisirten Zustande, und wahrscheinlich sind alle unter gewissen Bedingungen krystallisationsfähig.

Krystallform.

Die meisten krystallisiren in Formen, welche dem regulären oder tesseralen Systeme angehören (Würfel, Octaëder), und nur wenige, z. B. Antimon, Wismuth, in Rhomboëdern. Gold, Silber, Kupfer findet man natürlich krystallisirt. Auch dann, wenn die Metalle keine ausgesprochene Krystallform besitzen, zeigen sie meist ein krystallinisches Gefüge, d. h. auf Bruch- und Schnittflächen ein grobkörniges Ansehen.

Undurchsichtigkeit.

4. Die Metalle besitzen die Eigenschaft der Undurchsichtigkeit in hohem Grade, und lassen selbst in Gestalt äusserst dünner Blättchen kein Licht durch; eine Ausnahme hiervon macht das Gold, welches als Blattgold in Gestalt ausserordentlich feiner Blättchen das Licht mit grüner Farbe durchlässt.

Schmelzbarkeit.

5. Alle Metalle sind schmelzbar, d. h. nehmen unter gewissen Temperaturen flüssigen Aggregatzustand an. Diese Temperaturen aber sind bei den verschiedenen Metallen ausserordentlich verschieden. So nimmt das Quecksilber, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, diesen Aggregatzustand schon bei einer Temperatur von — 39° C. an, während es unter dieser Temperatur fest ist; es schmilzt sonach bei — 39° C.; Zinn dagegen schmilzt bei + 235°, Silber bei + 1000°, Gold bei + 1250° C., und Platin kann nur durch die Hitze der Knallgasflamme, eine Hitze, die die höchste ist, welche wir überhaupt zu erzielen im Stande sind, geschmolzen werden.

Digitized by Google

6. Einige Metalle können wir nicht allein flüssig, sondern auch gasförmig machen, indem wir sie bis auf eine bestimmte Temperatur erhitzen. Solche Metalle nennen wir flüchtig, oder auch wohl destillirbar. Hierher gehören Quecksilber, Zink, Kadmium, Arsen, Kalium u. a. Auch hier sind die Temperaturen, bei welchen die Verflüchtigung stattfindet, sehr verschieden. Einige Metalle sind flüchtig.

7. Ein hohes specifisches Gewicht wird unter Laien gewöhnlich als eine charakteristische Eigenschaft der Metalle betrachtet; allein das specifische Gewicht der Metalle ist ausserordentlich verschieden, und wenngleich ein hohes specifisches Gewicht bei den Metallen als Regel betrachtet werden kann, so erleidet dieselbe doch bemerkenswerthe Ausnahmen. So kennen wir Metalle, wie Kalium und Natrium, welche leichter als Wasser sind, und andere, die ein nur wenig höheres specifisches Gewicht zeigen, während andererseits gewisse Metalle die schwersten aller bekannten Körper darstellen. So ist das specifische Gewicht des Lithiums 0,59, das des Kaliums 0,86, das des Goldes dagegen 19,2, und jenes des Iridiums, des schwersten aller bekannten Körper, gar 23, d. h. es ist das Iridium 23 mal schwerer als Wasser. Specifisches Gewicht.

8. Auch die Härte der Metalle ist sehr verschieden. Einige Metalle, wie Kalium, Blei, Zinn etc., sind so weich, dass sie mit dem Messer geschnitten werden können; ja Kalium und Natrium lassen sich sogar zwischen den Fingern kneten; andere dagegen besitzen einen bedeutenden Grad von Härte, doch sind es verhältnissmässig wenige, die einen sehr hohen Härtegrad zeigen. Härte.

9. Die Metalle sind theils geschmeidig und dehnbar, theils spröde und brüchig. Geschmeidig nennt man solche Metalle, welche unter starkem Drucke ihre Form bleibend verändern, ohne dass dadurch der Zusammenhang ihrer Massentheile aufgehoben wird, solche mit anderen Worten, welche sich unter dem Hammer oder der Walze zu Platten ausschlagen und strecken, die sich ferner zu Drähten ausziehen lassen. Spröde nennt man dagegen solche Metalle, welche unter der Anwendung von Druck und Schlag in Stücke zerspringen, sich pulvern lassen u. dgl. Die oben erwähnten beiden Formen der Geschmeidigkeit nennt man Hämmerbarkeit und Ductilität. Dieselben sind keineswegs immer in einem Metalle in gleichem Grade vereinigt; denn Eisen z. B., welches nur in mässig dünne Platten ausgeschlagen und ausgewalzt werden kann und von allen hämmerbaren Metallen das am wenigsten hämmerbare ist, kann zu sehr dünnen Drähten ausgezogen werden und gehört mit zu den ductilsten. Blei dagegen kann zu ausserordentlich feinen Platten ausgeschlagen werden (Bleifolie), während seine Ductilität sehr gering ist. Gold besitzt beide Eigenschaften in hohem Grade. Es kann zu so dünnen Blättchen ausgeschlagen werden, dass 57 Quadratzoll davon kaum mehr wie einen Gran wiegen, und andererseits kann ein Gran Gold in einen 550 Fuss langen Draht ausgezogen werden. Die Metalle sind geschmeidig und dehnbar, oder spröde und brüchig. Arten der Geschmeidigkeit: Hämmerbarkeit u. Ductilität.

Digitized by Google

Festigkeit.

10. Unter Festigkeit der Metalle versteht man die Eigenschaft derselben, starken trennenden Kräften, ohne zu zerreissen, Widerstand zu leisten. Diese Eigenschaft ist bei den verschiedenen Metallen sehr verschieden, und auch bei einem und demselben Metalle je nach dem Grade seiner Reinheit und nach der Art seiner Bearbeitung. Die Festigkeit ist ganz besonders beim Eisen sehr bedeutend. Ein Eisendraht von zwei Millimeter Dicke zerreisst erst, wenn man ein Gewicht von 250 Kilogrammen daranhängt, während ein entsprechender Bleidraht schon bei einer Belastung von 12 Kilogrammen zerreisst. Es verhält sich sonach die Festigkeit des Eisens zu der des Bleies wie 125 : 6.

Kein Metall ist als solches auflöslich.

11. Eine bemerkenswerthe Eigenschaft der Metalle ist es ferner, dass sie als solche nicht aufgelöst werden können. Während wir mehrere Metalloide, wie Schwefel, Phosphor, Jod, Brom u. a., auflösen können, und nach Verdunstung der Lösungsmittel das Metalloid mit allen seinen Eigenschaften zurückbleibt, gibt es kein Lösungsmittel für Metalle in diesem Sinne. Wenn ein Metall sich in Säuren, Alkalien u. dgl. auflöst, so findet immer eine Vereinigung des Metalls mit einem Bestandtheil des Lösungsmittels statt, und in der Lösung ist ein Oxyd, ein Salz oder eine Haloidverbindung des Metalls, nicht mehr aber das Metall als solches enthalten.

Chemische Eigenschaften der Metalle.

Indem wir nun zu den chemischen Beziehungen der Metalle übergehen, sind es zunächst die Affinitäten der Metalle zu den Metalloiden, die wir in allgemeinerer Weise ins Auge fassen wollen.

Verhalten zu den Metalloiden.

Die Metalle sind im Allgemeinen durch starke Affinitäten zu den Metalloiden ausgezeichnet, und verbinden sich mit nahezu allen derselben, mit einigen sogar in mehreren Verhältnissen.

Mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor verbinden sich alle Metalle ohne Ausnahme; dagegen sind es nur wenige Metalle, die sich mit Stickstoff und Wasserstoff vereinigen. Da jene Metalle, welche sich mit Wasserstoff verbinden, in diesen ihren Verbindungen ebensowohl wie auch in manchen anderen Beziehungen viele Analogie mit dem Schwefel und Phosphor darbieten, so werden selbe auch häufig bei den Metalloiden abgehandelt und zu diesen gezählt. In der That kennen wir ausser Arsen und Antimon kein Metall, von dem eine Wasserstoffverbindung bekannt wäre. Mit Kohlenstoff, Bor, Silicium, mit Selen, mit Brom, Jod und Fluor vermögen sich die Metalle ebenfalls zu verbinden, doch sind viele dieser Verbindungen noch nicht dargestellt.

Verhalten zu Sauerstoff.

Die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff werden im Allgemeinen Metalloxyde genannt.

Die Bildung derselben geht auf sehr verschiedene Weise von statten, und so wie bei den Metalloiden, zeigt es sich auch hier, dass der Sauerstoff im gewöhnlichen oder inactiven Zustande nur sehr geringe Affinitäten zeigt, und es gehört daher auch zu den Ausnahmen, wenn ein Metall sich bei gewöhnlicher Temperatur und direct, bei blosser Berührung mit

Digitized by Google

Sauerstoff, vereinigt. Die wichtigeren Bildungsweisen der Metalloxyde sind folgende:

Bildungsweisen der Metalloxyde.

1. Glühen oder Schmelzen der Metalle an der Luft oder im Sauerstoffgase. So werden Eisen, Zink und Blei z. B. durch Glühen in Oxyde verwandelt.

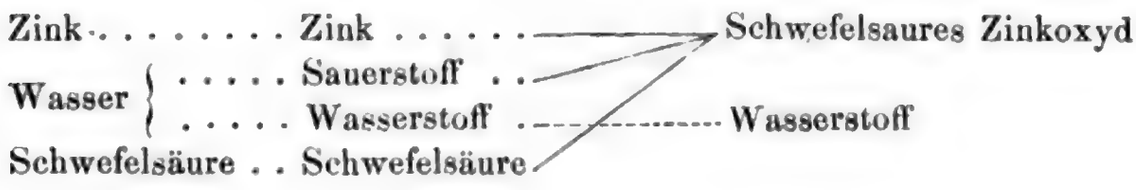
2. Wasserzersetzung. Einige Metalle besitzen die Fähigkeit, das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei blosser Berührung damit in der Weise zu zersetzen, dass der Wasserstoff desselben frei wird, während der Sauerstoff an das Metall tritt und Oxyd bildet. Ein solches Metall ist z. B. das Kalium. Andere Metalle dagegen zersetzen das Wasser erst in höherer Temperatur. So werden die Oxyde dieser Metalle gebildet, wenn man über die betreffenden glühenden Metalle Wasserdämpfe leitet. Der innere Vorgang ist hier wie dort der gleiche.

3. Auflösen in Säuren: Schwefelsäure und Salpetersäure. Schwefelsäure und Salpetersäure sind sehr wirksame Auflösungsmittel für Metalle. Die Metalle aber lösen sich in diesen Säuren nicht als Metalle auf, so wie sich etwa Zucker in Wasser auflöst, sondern in der Auflösung ist stets ein Oxyd des Metalls enthalten; es geht sonach die Auflösung der Metalle in den genannten Säuren nur unter Oxydation der ersteren vor sich. Diese Oxydation aber erfolgt:

a. durch Wasserzersetzung und sogenannte disponirende Verwandtschaft (vergl. S. 38), bei Behandlung der Metalle mit verdünnten Säuren, wenn sich z. B. Zink in verdünnter Schwefelsäure auflöst; der Vorgang wird hier durch nachstehende Formelgleichung:

$$Zn + HO + SO_3 = ZnO, SO_3 + H$$

und durch folgendes Schema:



veranschaulicht;

b. durch theilweise Reduction der angewandten Säure, indem nämlich letztere einen Theil ihres Sauerstoffs verliert und an das Metall abgibt. Das gebildete Metalloxyd tritt dabei an überschüssige, unzersetzte Säure und bildet damit ein Salz, während ein niedrigeres Oxyd des Metalloids als jenes welches die Säure bildet, frei wird. So löst sich Kupfer in Salpetersäure auf, indem sich salpetersaures Kupferoxyd bildet und Stickoxydgas frei wird; so Quecksilber in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von schwefelsaurem Quecksilber-

Digitized by Google

oxyd und schwefliger Säure. Folgende Formelgleichungen erläutern diese Vorgänge:

$$3\,Cu + 4\,NO_5 = 3\,CuO,\,NO_5 + NO_2$$
$$\text{und}\quad Hg + 2\,SO_3 = HgO,\,SO_3 + SO_2;$$

ähnlich wie die freie Salpetersäure wirkt in vielen Fällen der Salpeter: salpetersaures Kalinmoxyd.

4. Gleichzeitige und längere Einwirkung von Feuchtigkeit und atmosphärischer Luft. Viele Metalle, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit trockenem Sauerstoffgas verbinden, oxydiren sich an feuchter Luft. Hierauf beruht z. B. das Rosten des Eisens an feuchter Luft. Es findet hierbei jedoch der Unterschied statt, dass einige Metalle dabei nur oberflächlich oxydirt werden, während bei anderen die Oxydation so lange fortschreitet, bis alles Metall in Oxyd verwandelt ist. Eine Eisenstange wird an feuchter Luft durch das Rosten, d. h. die Oxydbildung, vollständig zerstört, während ein Zinkblech sich zwar bald mit einer Oxydschicht überkleidet, aber gerade durch diese Oxydschicht vor einer tiefer gehenden Oxydation geschützt wird. Die Oxydation erfolgt hier nicht durch Wasserzersetzung, sondern durch den im Wasser aufgelösten Sauerstoff. Das so gebildete Oxyd verbindet sich dann gewöhnlich mit einem Theile des Wassers zu einem sogenannten Hydrate.

5. Directe Einwirkung des activen oder ozonisirten Sauerstoffs. Die Metalle werden dabei gewöhnlich in die höchsten Oxydationsstufen übergeführt, die sie bilden.

Verhalten zu Chlor.

Die Verbindungen der Metalle mit Chlor werden Chlormetalle genannt. Auch ihre Bildung erfolgt auf mehrfache Weise, doch zeigt sich hier eine sehr grosse Abweichung vom Verhalten des Sauerstoffs. Die wichtigeren Bildungsweisen der Chlormetalle sind folgende:

Bildungsweisen der Chlormetalle.

1. Directe Vereinigung. Das Chlor vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den meisten Metallen, und nicht selten unter Feuererscheinung.

2. Auflösen der Metalle in Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser. In Chlorwasserstoffsäure lösen sich die meisten, und in Königswasser beinahe alle Metalle auf. Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure erfolgt aber ebenfalls nicht in der Art, dass sich das Metall als solches auflösen würde, sondern unter Freiwerden von Wasserstoffgas und Bildung eines Chlormetalls. Wenn sich z. B. Zink in Salzsäure auflöst, so bildet sich Chlorzink und Wasserstoff wird frei:

$$Zn + HCl = ZnCl + H.$$

3. Behandlung der Metalloxyde mit flüssiger oder gasförmiger Chlorwasserstoffsäure. Die meisten Metalloxyde setzen sich auf diese Weise in Chlormetalle und Wasser um. So gibt Baryumoxyd und Chlorwasserstoff Chlorbaryum und Wasser:

$$BaO + HCl = BaCl + HO.$$

Digitized by Google

4. Leiten von Chlorgas über zum Glühen erhitzte Metalloxyde. Es wird dabei unter Bildung von Chlormetallen der Sauerstoff der Oxyde ausgetrieben. Zuweilen aber wird aus den Oxyden der Sauerstoff erst dann ausgeschieden und Chlormetall gebildet, wenn man sie mit Kohlenpulver gemengt in Chlorgas glüht, wobei der freiwerdende Sauerstoff an die Kohle tritt und Kohlenoxydgas bildet.

Alles von den Beziehungen des Chlors zu den Metallen und von der Bildungsweise der Chlormetalle Gesagte gilt auch von den Brom-, Jod- und Fluormetallen. Aus den Brom- und Jodmetallen wird das Brom und Jod durch Chlor unter Bildung von Chlormetall ausgetrieben.

Der Schwefel besitzt zu den Metallen ebenfalls eine sehr grosse Verwandtschaft, und die meisten Metalle lassen sich mit Schwefel direct bei höherer Temperatur, wenn sie damit erhitzt werden, verbinden. Nicht selten ist diese Vereinigung, ähnlich wie beim Sauerstoffgase, von Feuererscheinung begleitet. Dünnes Kupferblech z. B. verbrennt im Schwefeldampf zu Schwefelkupfer. Andere Bildungsweisen der Schwefelmetalle sind folgende:

1. Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Metalloxyde, entweder in der Art, dass man die Oxyde in diesem Gase glüht, oder dass man das Gas in die Auflösungen der Metalloxyde leitet. Unter allen Umständen wird Wasser und Schwefelmetall gebildet:

$$PbO + HS = PbS + HO$$

oder

$$PbO, NO_5 + HS = PbS + NO_5 + HO$$

In ähnlicher Weise wirkt der Schwefelkohlenstoff.

2. Erhitzen von Metalloxyden mit Schwefel. Es entsteht dabei schweflige Säure, die in Gasform entweicht, und Schwefelmetall bleibt zurück.

3. Eine sehr gewöhnliche Methode der Darstellung von Schwefelmetallen besteht endlich darin, dass man die schwefelsauren Metalloxyde mit Kohle glüht. Die dabei als Reductionsmittel wirkende Kohle entzieht dem Metalloxyde und der Schwefelsäure den Sauerstoff, indem sie damit Kohlenoxydgas bildet, während das Metall sich mit dem Schwefel der Schwefelsäure vereinigt. So gibt schwefelsaurer Baryt und Kohle Schwefelbaryum und Kohlenoxydgas:

$$BaO, SO_3 + 4C = BaS + 4CO.$$

Die Beziehungen des Selens zu den Metallen sind ganz ähnliche wie die des Schwefels.

Die Verbindungen der Metalle mit Phosphor, die Phosphormetalle, sind im Allgemeinen noch wenig gekannt. Man erhält sie entweder durch unmittelbare Vereinigung bei höherer Temperatur, oder sie bilden sich, wenn Phosphorsäure und Metalle bei Gegenwart von

Digitized by Google

Kohle, oder phosphorsaure Salze des betreffenden Metalls mit Kohle geglüht werden.

Die Verbindungen der Metalle mit Kohlenstoff, Silicium und Bor sind noch weniger studirt, wie die Phosphormetalle. Stahl und Roheisen sind die wichtigsten Kohlenstoffverbindungen der Metalle.

Wie bereits oben erwähnt, sind es nur zwei Metalle, von denen Wasserstoffverbindungen bekannt sind: Arsen und Antimon.

Diese Verbindungen entstehen nicht durch directe Vereinigung, sondern indem man Wasserstoff *in statu nascenti*, d. h. im Momente seines Freiwerdens, mit den betreffenden Metallen oder ihren Oxyden zusammenbringt.

Auch von Stickstoff sind wenige Metallverbindungen bekannt. Ihre Bildung erfolgt ebenfalls nicht auf directem Wege, sondern im sogenannten Trennungszustande. Eine der gewöhnlichsten Bildungsweisen derselben ist die Reduction der Metalloxyde durch Ammoniak. Es tritt dabei der Wasserstoff des Ammoniaks an den Sauerstoff der Metalloxyde, damit Wasser bildend, während der Stickstoff sich mit dem reducirten Metall vereinigt.

Verbindungen der Metalle unter sich.

Die Metalle vermögen sich auch unter sich chemisch zu vereinigen.

Die Verbindungen der Metalle unter sich erhält man durch Zusammenschmelzen derselben. Dabei schmelzen dieselben zwar in der Regel in allen Verhältnissen zusammen, allein es sprechen bestimmte Thatsachen dafür, dass sich Verbindungen der Metalle in bestimmten Aequivalentverhältnissen bilden, die aber mit einem Ueberschuss des einen oder anderen Metalls zusammenschmelzen. Für eine stattfindende wirklich chemische Vereinigung spricht der Umstand, dass die Vereinigung nicht selten von einer Feuererscheinung begleitet, und es in gewissen Fällen möglich ist, die Verbindung krystallisirt zu erhalten. Die Verbindungen der Metalle unter sich nennt man im Allgemeinen Legirungen. Doch sind darunter weniger stöchiometrische Verbindungen, sondern vielmehr Zusammenschmelzungen zu verstehen. Verbindungen der Metalle mit Quecksilber nennt man Amalgame.

Legirungen und Amalgame.

Vorkommen der Metalle.

Vorkommen der Metalle. Die Metalle sind in der anorganischen und organischen Natur ausserordentlich verbreitet, doch finden sie sich ihrer mächtigen Affinitäten halber verhältnissmässig selten unverbunden, und dann ausschliesslich in der anorganischen Natur.

Wenn ein Metall im reinen, unverbundenen Zustande vorkommt, so wird es regulinisch oder gediegen genannt. Gediegen findet sich z. B. Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Kupfer. Kommen die Metalle an andere Elemente gebunden vor, so nennt man sie vererzt. Erze nennt man die im Mineralreiche vorkommenden Metallverbindungen.

Diese Erze sind vorzugsweise: Oxyde, Schwefelmetalle, Chlormetalle und Salze. Gewisse Metalle im verbundenen Zustande sind Bestandtheile des pflanzlichen und thierischen Organismus.

Digitized by Google

Gewinnung. Da die Metalle, wie soeben auseinandergesetzt wurde, nur selten gediegen vorkommen, sie aber ihre Anwendungen im Leben zu technischen Zwecken vorzüglich als solche finden, so ist es die Aufgabe der Hüttenkunde und Metallurgie, durch zweckmässig im Grossen geleitete chemische Processe die Metalle aus ihren Erzen zu gewinnen und in mehr oder weniger reinem Zustande darzustellen. Die dabei in Anwendung kommenden Methoden sind nach der Natur des Erzes oder Metalls verschieden. Die als Oxyde vorkommenden Metalle werden in eigens construirten Oefen mit Kohle als Reductionsmittel geschmolzen, wobei die Kohle gleichzeitig als solches und als Feuerungsmaterial wirkt. Schwefelmetalle werden durch vorhergehendes Rösten in Oxyde übergeführt, und hierauf wie oben behandelt. Die sogenannten Erze sind gewöhnlich in andere Gesteinsarten eingewachsen oder eingesprengt. Diese Gesteinsarten schmelzen bei den Hüttenprocessen ebenfalls, wobei ihr Schmelzen durch absichtlich gemachte Zusätze: sogenannte Flüsse, befördert und geregelt wird, und bilden die sogenannte Schlacke.

Gewinnung. Hüttenkunde.

Allgemeine Charakteristik der Verbindungen der Metalle.

Metalloxyde.

Metalloxyde.

Die Metalloxyde sind alle ohne Ausnahme feste Körper, im Uebrigen aber von sehr verschiedenen physikalischen Eigenschaften. Die meisten sind in Wasser unlöslich, und kein einziges besitzt metallisches Aussehen; gewöhnlich sind es weisse oder gefärbte Körper von erdigem Ansehen. Daher der alte Name Metallkalk für die Metalloxyde.

Eigenschaften.

Viele Metalle verbinden sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen. In Bezug auf die Nomenclatur gilt dann alles S. 90 gesagte.

Was den chemischen Charakter der Metalloxyde anbetrifft, so ist derselbe ein sehr verschiedener. Man theilt nämlich die Metalloxyde bezüglich ihres chemischen Charakters folgendermassen ein:

1. Basische Oxyde oder Basen. Diese Oxyde haben die Eigenschaft, sich mit den Säuren zu wohlcharakterisirten, meist krystallisirbaren Verbindungen zu vereinigen. Diese Verbindungen sind die Salze. Die Eigenschaften der Oxyde, welche man basische nennt, wurden bereits S. 90 auseinandergesetzt.

Basische Oxyde.

2. Saure Oxyde oder Säuren. Ihr Charakter ist im Allgemeinen der bereits umständlich erörterte der Säuren überhaupt. Im Allgemeinen zeigen die Metalle geringe Neigung, saure Oxyde zu bilden, und die darstellbaren besitzen einen viel schwächeren sauren Charakter, wie die Metalloidsäuren. Sie verbinden sich übrigens mit starken Basen zu Salzen.

Säuren.

Digitized by Google

Unbestimmte Oxyde.

3. Unbestimmte Oxyde: solche, welche ähnlich dem Wasser bald die Rolle einer Säure und bald die einer Base spielen. Gegen starke Säuren verhalten sie sich basisch, und gegen starke Basen als Säuren. Die Thonerde ist ein hierher gehöriges Oxyd.

Indifferente Oxyde.

4. Indifferente Oxyde. Es gehören hierzu die sogenannten Superoxyde. Dieselben vereinigen sich weder mit Säuren, noch mit Basen zu einigermassen beständigen Verbindungen. Durch die Einwirkung der Säuren verlieren sie gewöhnlich einen Theil ihres Sauerstoffs, der gasförmig weggeht, während nun basisches Oxyd zurückbleibt, das sich mit der Säure vereinigt. So wird das Mangansuperoxyd durch Schwefelsäure in der Weise zerlegt, dass sich schwefelsaures Manganoxydul bildet, und die Hälfte des Sauerstoffs als Gas entweicht:

$$Mn\,O_2 + S\,O_3 = Mn\,O, S\,O_3 + O.$$

Aehnlich wie die Säuren wirken zuweilen die Alkalien.

Salzartige Oxyde.

5. Salzartige Oxyde. Es sind Verbindungen zweier verschiedener Oxyde eines und desselben Metalls, von denen das eine die Rolle der Basis und das andere die der Säure spielt. Das natürlich vorkommende Eisenoxyduloxyd, der Magneteisenstein, ist eine derartige Verbindung.

So wie die Säuren, wie wir gesehen haben, sich mit Wasser nach stöchiometrischen Verhältnissen chemisch zu vereinigen vermögen: zu den sogenannten Hydraten, welche gewissermassen als Salze betrachtet werden können, in welchen das Wasser die Stelle einer Basis vertritt, ebenso verbinden sich auch viele Metalloxyde, nämlich die basischen mit Wasser zu Hydraten: den Metalloxydhydraten, welche als Salze zu betrachten sind, in welchen das Wasser die Rolle einer Säure spielt. Derartige Verbindungen sind sehr zahlreich und entstehen unter verschiedenen Umständen. Wie bereits oben bemerkt, kann sich ein Metall in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff zu verschiedenen Oxyden vereinigen, deren Charakter ein ebenfalls verschiedener ist, so dass ein Metall basische, indifferente, salzartige, unbestimmte Oxyde und Säuren bilden kann. Ein Beispiel hierfür liefert das Mangan, wie nachstehendes Schema zeigt:

Metalloxydhydrate.

$Mn\,O$	= Manganoxydul	starke Basis.
$Mn_2\,O_3$	= Manganoxyd	schwache Basis.
$Mn_3\,O_4$	= $Mn\,O, Mn_2\,O_3$ Manganoxyduloxyd . . .	salzartiges Oxyd.
$Mn\,O_2$	= Mangansuperoxyd	indifferentes Oxyd.
$Mn\,O_3$	= Mangansäure	saures Oxyd.
$Mn_2\,O_7$	= Uebermangansäure	saures Oxyd.

Im Allgemeinen sind:

1. Oxyde nach der Formel RO (worin R ein beliebiges Metall bedeutet) starke Basen.
2. Oxyde nach der Formel $R_2\,O_3$, sogenannte Sesquioxyde, schwache Basen oder unbestimmte Oxyde.

Digitized by Google

3. Oxyde nach der Formel R_3O_4 salzartige Oxyde.
4. Oxyde nach der Formel RO_2 indifferente Oxyde.
5. Oxyde nach der Formel RO_3 und noch sauerstoffreichere, Säuren.

Doch erleidet diese Regel mancherlei Ausnahmen.

Reduction der Metalloxyde.

Allen Metalloxyden kann man den Sauerstoff wieder entziehen und sie wieder in regulinische Metalle verwandeln. Den Process dieser Zurückführung der Metalloxyde in Metalle nennt man Reduction, unter welchem Ausdrucke übrigens die Wiederherstellung der Metalle auch aus anderen Verbindungen derselben (mit Schwefel, Chlor etc.) verstanden wird.

Nicht allen Metalloxyden kann der Sauerstoff gleich leicht entzogen werden, und man unterscheidet zwischen leicht- und schwerreducirbaren. Die Wege, auf welchen die Reduction der Metalloxyde erfolgt sind nachstehende:

Arten der Reduction.

1. Erhitzen der Metalloxyde für sich, wobei sie ganz einfach in Sauerstoff und Metall zerfallen. Zu diesen leicht reducirbaren Oxyden gehören die der edlen Metalle: des Goldes, Silbers, Platins und Quecksilbers. Da diese Metalle im oxydirten Zustande den Sauerstoff schon durch blosses Erhitzen verlieren, so schliesst man, dass ihre Affinität zum Sauerstoff eine verhältnissmässig geringe ist; diese Ansicht wird nun auch dadurch unterstützt, dass sie sich verhältnissmässig schwierig mit Sauerstoff verbinden, und namentlich nicht durch Glühen oder Schmelzen an der Luft oxydiren (nicht anlaufen, oder ihren Glanz verlieren).

2. Erhitzen der Metalloxyde mit Körpern, welche vermöge ihrer eminenten Affinität zum Sauerstoff selben den Metalloxyden entziehen. Sonach indirecte Reduction. Mit Ausnahme der edlen Metalle können alle übrigen beinahe nur auf diesem Wege reducirt werden. Die hier als Reductionsmittel in Anwendung kommenden Körper sind vorzugsweise der Wasserstoff und die Kohle.

Bei der Anwendung des Wasserstoffs leitet man ihn über die zum Glühen erhitzten Metalloxyde, wobei der Sauerstoff der letzteren an den Wasserstoff tritt und Wasser bildet. Kupferoxyd z. B. im Wasserstoffgasstrome geglüht, gibt metallisches Kupfer und Wasser:

$$CuO + H = HO + Cu.$$

Bei der Anwendung der Kohle im Kleinen wird das Metalloxyd innig mit Kohlenpulver gemengt, und gewöhnlich noch mit einem sogenannten Flussmittel bedeckt in einem geeigneten Tiegel einer hohen Hitze ausgesetzt. Hierbei tritt der Sauerstoff des Metalloxydes an den Kohlenstoff der Kohle und bildet damit Kohlenoxydgas oder Kohlensäure, während das reducirte Metall, falls es ein nichtflüchtiges ist, durch die Hitze geschmolzen, sich am Grunde des Tiegels ansammelt und nach dem Erkalten und Zerschlagen des Tiegels als zusammengeschmolzener Kuchen: als sogenannter Mettallregulus, erhalten wird. Bleioxyd mit Kohle z. B. geben metallisches Blei und Kohlenoxydgas:

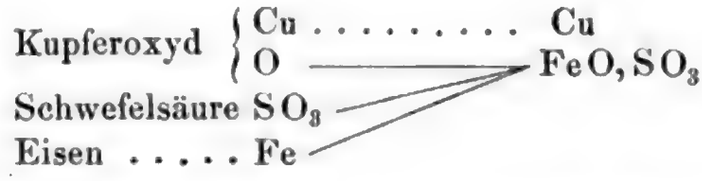
$$PbO + C = Pb + CO.$$

Digitized by Google

3. Man stellt in die Auflösungen der Salze der Metalloxyde oxydirbarere Metalle. Hierbei findet einfach ein Platzwechsel des Sauerstoffs und des Metalls statt. Der Sauerstoff tritt an das hineingestellte oxydirbarere Metall und bildet damit ein Oxyd; dieses tritt mit der vorhandenen Säure in chemische Verbindung, während das früher in dem Salze enthaltene Metall, nun reducirt, ausgefällt wird, und sich auf das hineingestellte noch nicht in den Oxydationsprocess hereingezogene Metall niederschlägt, dasselbe überzieht. So schlägt sich auf in eine Kupferoxydauflösung, z. B. schwefelsaures Kupferoxyd, gestelltes Eisen metallisches Kupfer nieder, während sich schwefelsaures Eisenoxydul bildet:

$$CuO, SO_3 + Fe = FeO, SO_3 + Cu,$$

oder schematisch:



In ähnlicher Weise schlägt sich auf Kupfer in einer Silberoxydauflösung metallisches Silber, auf Zink in einer Bleioxydauflösung metallisches Blei nieder.

4. Elektrolyse. Man setzt die Metalloxyde in Auflösungen der Einwirkung des elektrischen Stromes aus. Hierbei scheidet sich der Sauerstoff derselben am positiven und das Metall am negativen Pole aus, und zwar entweder in regelmässigen Krystallen, oder in dichten compacten Massen. Hierauf beruht die sogenannte Galvanoplastik und die galvanische Vergoldung und Versilberung etc.

5. Einwirkung gewisser organischer sehr oxydirbarer Substanzen auf die Auflösungen der Metalloxyde. Hierbei schlägt sich gewöhnlich das reducirte Metall (Silber, Gold) in Gestalt eines glänzenden spiegelnden Ueberzuges auf die innere Fläche des Glases, in welchem die Reduction vorgenommen wurde, nieder.

Einwirkung der Metalloide auf Metalloxyde.

Durch die Einwirkung von Schwefel in höherer Temperatur werden die meisten Metalloxyde in der Art zersetzt, dass schwefelsaures Metalloxyd und Schwefelmetall entsteht, bei gleichzeitiger Gegenwart von Kohle bildet sich nur Schwefelmetall.

Auch Chlor wirkt auf die Metalloxyde ein und verwandelt sie entweder in Chlormetalle, oder es bewirkt complicirtere Zersetzungen, indem neben Chlormetall noch Sauerstoffverbindungen des Chlors: Unterchlorige Säure und Chlorsäure, entstehen, die mit einem unzersetzten Theile des Metalloxydes Salze bilden.

Digitized by Google

Chlormetalle.

Chlor-metalle.

Die Chlormetalle sind meist feste Körper, einige aber flüchtige Flüssigkeiten. Viele sind krystallisirbar und in Wasser unzersetzt löslich, die meisten durch Hitze schmelzbar, viele ferner in hoher Temperatur flüchtig, daher sublimirbar. Nur wenige werden, ähnlich den Oxyden der edlen Metalle, durch Wärme in Metall und Chlorgas zersetzt. Kein Chlormetall ist durch Kohle in höherer Temperatur reducirbar, viele aber werden durch Erhitzen im Wasserstoffgasstrome reducirt. Andere durch Erhitzen mit anderen Metallen. Eigenschaften.

Ein und dasselbe Metall vermag sich mit Chlor, ähnlich wie mit Sauerstoff, in mehreren stöchiometrischen Verhältnissen zu verbinden, und zuweilen verbindet sich ein Metall in ebenso viel Verhältnissen mit Chlor, als es Oxydationsstufen hat. Ist dies nicht der Fall, so entspricht wenigstens der Chlorverbindung immer ein Oxyd des betreffenden Metalls. So haben wir z. B.

Quecksilberoxydul .	Hg_2O	Quecksilberchlorür .	Hg_2Cl
Quecksilberoxyd ..	HgO	Quecksilberchlorid .	$HgCl$
Eisenoxydul	FeO	Eisenchlorür	$FeCl$
Eisenoxyd	Fe_2O_3	Eisenchlorid	Fe_2Cl_3.

Durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Metalloxyde entsteht gewöhnlich ein dem Oxyde entsprechendes Chlormetall. So gibt Eisenoxyd und Chlorwasserstoff Eisenchlorid und Wasser:

$$Fe_2O_3 + 3\,HCl = Fe_2Cl_3 + 3\,HO.$$

Existirt aber ein dem gegebenen Oxyde proportionales Chlormetall nicht, so bildet sich ein niedrigeres Chlormetall und es wird so viel Chlor frei, als das Metall mehr aufgenommen hätte, wenn ein dem gegebenen Oxyde entsprechendes Chlormetall gebildet wäre. So gibt Manganoxydul und Chlorwasserstoff Manganchlorür und Wasser:

$$MnO + HCl = MnCl + HO,$$

weil ein dem Manganoxydul entsprechendes Manganchlorür existirt. Ein dem Mangansuperoxyd proportionales Mangansuperchlorid existirt aber nicht. Bringt man daher Mangansuperoxyd mit Chlorwasserstoffsäure zusammen, so bildet sich zunächst ein niedrigeres Chlormetall und Chlor wird zum Theil frei:

$$MnO_2 + 2\,HCl = MnCl + 2\,HO + Cl.$$

Vergl. Darstellung des Chlors, S. 191.

Die Nomenclatur der Chlormetalle entspricht der der Chlorverbindungen überhaupt (vergl. S. 191). Das dem Oxydul eines Metalles entsprechende Chlormetall heisst Chlorür, und das dem Oxyd proportionale Chlorid. Die den Säuren entsprechenden Chlorungsstufen heissen gewöhnlich Superchlorür und Superchlorid. So führt die der Uebermangansäure: Mn_2O_7, proportionale Chlorungsstufe: Mn_2Cl_7, die Bezeich- Nomenclatur der Chlormetalle.

Digitized by Google

nung Mangansuperchlorid. Die Chlormetalle verbinden sich nicht selten unter einander zu Doppelchlormetallen, und können auch mit Oxyden Verbindungen eingehen, die man basische Chlormetalle genannt hat.

Brom-, Jod- und Fluormetalle.

Brom-, Jod- und Fluormetalle.

Alles von den Chlormetallen Gesagte gilt im Allgemeinen auch von den Brom-, Jod- und Fluormetallen. Die Fluormetalle bilden häufig mit Fluorsilicium Doppelverbindungen.

Die den basischen Metalloxyden entsprechenden Chlor-, Brom-, Jod- und Fluormetalle werden wegen ihrer den Salzen ganz analogen Eigenschaften als Salze betrachtet, welche man, um sie von den eigentlichen Salzen zu unterscheiden, Haloidsalze nennt. Eben der Eigenschaft wegen, sich mit den Metallen zu salzartigen Verbindungen vereinigen zu können, werden die in eine Gruppe gehörigen Metalloide: Chlor, Brom, Jod und Fluor, Salzbildner oder Haloide genannt.

Haloidsalze.

Schwefelmetalle.

Schwefelmetalle.

Die Schwefelmetalle sind feste, oft sehr charakteristisch und lebhaft gefärbte Körper, die häufig natürlich im Mineralreich vorkommen und dann gewöhnlich vollkommenen Metallglanz besitzen (Schwefelkies). Auch sind sie Leiter der Elektricität.

Auch mit dem Schwefel vermag sich ein Metall nicht selten in mehreren Verhältnissen zu vereinigen, welche dann den Oxydationsstufen desselben in der Regel proportional sind. Der chemische Charakter der Schwefelmetalle entspricht dem der proportionalen Oxyde. Den basischen Oxyden entsprechen Schwefelmetalle, die ebenfalls basisch sind, und den sauren Oxyden Schwefelmetalle, welche den Charakter saurer Oxyde zeigen. Erstere sind elektropositiv, letztere sind elektronegativ, und so wie sich basische Oyxde mit sauren Oxyden oder Säuren zu Salzen vereinigen, so vereinigen sich elektropositive oder basische Schwefelmetalle mit elektronegativen oder sauren Schwefelmetallen zu Doppelverbindungen salzartiger Natur, die den Namen Sulfosalze führen.

Sulfosalze.

Reduction der Schwefelmetalle.

Aus den Schwefelmetallen kann man die Metalle in ähnlicher Weise wie aus den Oxyden im regulinischen Zustande darstellen, doch gelingt dies im Allgemeinen schwieriger. So sind es namentlich nur sehr wenige Schwefelmetalle, welche durch blosses Glühen reducirt werden. Durch Glühen an der Luft (Rösten) verwandeln sich die meisten Schwefelmetalle in Metalloxyde, indem gleichzeitig ihr Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt und gasförmig weggeht. Zuweilen aber oxydirt sich der Schwefel zu Schwefelsäure, welche mit dem gebildeten Oxyde ein schwefelsaures Salz bildet. Die Oxydation der Schwefelmetalle durch

Digitized by Google

Glühen an der Luft wird im Grossen hüttenmännisch ausgeführt und dann Abschwefeln oder Rösten genannt.

Durch Wasserstoffgas werden in höherer Temperatur die meisten Schwefelmetalle reducirt, nicht aber durch Kohle. Eine zuweilen in Anwendung kommende Reductionsmethode der Schwefelmetalle besteht darin, sie mit Metallen zu glühen, deren Verwandtschaft zum Schwefel die der fraglichen Metalle übertrifft. So erhält man beim Erhitzen von Schwefelquecksilber (Zinnober) mit Eisen Schwefeleisen und metallisches Quecksilber, welch letzteres, da es flüchtig ist, abdestillirt werden kann.

Stickstoffmetalle.

Stickstoffmetalle

Die hervorragendste Eigenschaft der Stickstoffmetalle ist, dass sie ähnlich wie die Verbindungen des Stickstoffs mit den Salzbildnern sehr leicht, entweder bei höherer Temperatur oder schon bei niederer, und dann gewöhnlich durch Stoss, Druck und Schlag, unter Feuererscheinung und Explosion in ihre Bestandtheile zerfallen.

Eigenschaften.

sind explosive Körper.

Durch Säuren werden sie im Allgemeinen auf die Weise zersetzt, dass sich ihr Stickstoff mit dem Wasserstoff des vorhandenen Wassers zu Ammoniak vereinigt, während der Sauerstoff an das Metall tritt. Das gebildete Metalloxyd und das gebildete Ammoniak vereinigen sich mit der Säure.

Ueber die allgemeinen Eigenschaften der Verbindungen der Metalle mit den übrigen Metalloiden: Selen, Silicium, Bor, Kohlenstoff ist zu bemerken, dass dieselben im Ganzen sehr wenig gekannt sind. Die Selenmetalle besitzen den Charakter der Schwefelmetalle.

Legirungen und Amalgame.

Legirungen und Amalgame

Die Legirungen besitzen im Allgemeinen die physikalischen Eigenschaften der Metalle: sie zeigen Metallglanz, sind schmelzbar, hämmerbar, dehnbar etc., gute Wärme- und Elektricitätsleiter, sind als solche nicht in Wasser löslich u. s. w.

Im Allgemeinen sind die Legirungen als gewissermassen neue Metalle zu betrachten, deren Eigenschaften Mittel derjenigen der sie zusammensetzenden Metalle darstellen.

zeigen den Charakter der Metallität.

Ihre Farbe ist verschieden, ihre Härte meist grösser als die der einzelnen Metalle, ihr Schmelzpunkt dagegen niedriger, zuweilen auch niedriger als der Schmelzpunkt des am leichtesten schmelzenden in der Legirung enthaltenen Metalls. So schmilzt das Blei bei 325° C., das Wismuth bei 265° C. und das Zinn bei 228° C., während eine Legirung von 5 Thln. Blei, 3 Thln. Zinn und 8 Thln. Wismuth schon bei 98° C., also einer Temperatur schmilzt, die noch nicht einmal so hoch wie die des kochenden Wassers, und mehr wie noch einmal so niedrig ist wie die des

Digitized by Google

leichtest schmelzbaren Metalls der Mischung: des Zinns. Wegen ihrer Leichtflüssigkeit werden die Legirungen häufig zum Löthen angewendet, und dann Lothe genannt.

Loth und Löthen.

Die Zähigkeit der Legirungen ist dagegen in der Regel bedeutender, wie die der sie zusammensetzenden Metalle. So ist z. B. eine Mischung von 12 Thln. Blei und 1 Thl. Zink dopelt so zähe als Zink. Die Legirungen leiten im Allgemeinen die Elektricität meist schlechter als die Metalle, aus denen sie zusammengesetzt sind, und ähnlich verhalten sie sich gegen die Wärme. Ihr specifisches Gewicht ist meist grösser, als das mittlere specifische Gewicht der angewandten Metalle. Es erfolgt demnach bei der Vereinigung eine Verdichtung oder Volumenverminderung, wie sie gewöhnlich bei der chemischen Vereinigung eintritt. Doch gibt es von dieser Regel auch Ausnahmen. Bei der Vereinigung der Metalle während des Schmelzens wird ferner häufig eine sehr beträchtliche Menge von Wärme frei. So entsteht z. B. eine sehr hohe Temperatur, wenn dünne Blättchen von Platin und Zinn zusammengeschmolzen werden.

Amalgame werden, wie bereits oben erwähnt, die Legirungen der Metalle mit Quecksilber genannt. Die Amalgame sind entweder feste oder teigartig weiche Körper (daher der ältere Name Quickbrei für Amalgame) von ausgesprochenem Metallglanz. Wie man sie gewöhnlich darstellt, sind sie ebensowenig wie die Legirungen als reine chemische Verbindungen, sondern viel mehr als Lösungen solcher in überschüssigem Quecksilber zu betrachten.

Die Amalgame sind im Ganzen noch wenig untersucht.

Beispiele technisch wichtiger Legirungen und Amalgame

Legirungen und Amalgame finden eine sehr ausgebreitete technische Anwendung. Unter den in dieser Beziehung wichtigen Legirungen erwähnen wir Beispiels halber das Messing, Glocken- und Kanonenmetall, Tomback, Neusilber, von den Amalgamen das Zinnamalgam (Spiegelbeleg).

Verbindungen der Metalloxyde mit Säuren. Salze.

Salze.

Jene Metalloxyde, welche wir basische oder Basen genannt haben, besitzen die Eigenschaft, sich mit den sogenannten Sauerstoffsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure, Kohlensäure z. B.) direct zu neuen chemischen Verbindungen, zu Verbindungen zweiter Ordnung, zu vereinigen. Bringt man mit gewissen Sauerstoffsäuren eine hinreichende Menge gewisser basischer Oxyde zusammen, so verschwinden allmählich die sauren Eigenschaften der Säure, der saure Geschmack und die saure Reaction, und es entsteht unter starker Erhitzung eine Flüssigkeit, die neutral ist, d. h. weder saure noch basische Reaction zeigt. Dampft man diese Flüssigkeit ab, so bleibt ein Körper zurück, der eine Verbindung der Säure mit dem basischen Oxyd ist: ein Salz.

Digitized by Google

Setzt man z. B. zu Salpetersäure allmählich eine Auflösung desjenigen basischen Oxydes, das wir bald unter dem Namen Kaliumoxyd oder Kali kennen lernen werden, so verschwindet der saure Geschmack, der eigenthümliche Geruch und die saure Reaction der Salpetersäure vollständig, sie vereinigt sich unter bedeutender Wärmeentwickelung mit dem Kaliumoxyd, oder wie man sich auch wohl auszudrücken pflegt, sie sättigt oder neutralisirt sich damit. In der Flüssigkeit ist nun weder Salpetersäure noch Kaliumoxyd in freiem Zustande enthalten, sondern eine chemische Verbindung beider, deren Eigenschaften vollkommen neue sind. Dampft man sie ab, so erhält man Krystalle dieser Verbindung, eines Salzes, welches im gewöhnlichen Leben den Namen Salpeter führt und dessen Bestandtheile Salpetersäure und Kaliumoxyd sind.

Die Verbindungen der basischen Metalloxyde mit Sauerstoffsäuren heissen sonach Salze.

Da man aber die Verbindungen der Metalle mit den Salzbildnern Haloidsalze und jene der Schwefelmetalle mit Sulfiden Sulfosalze nennt, so bezeichnet man die aus der Vereinigung von Metalloxyden mit Sauerstoffsäuren hervorgehenden Salze auch wohl als Sauerstoffsalze.

Das in einem Sauerstoffsalze mit einer Säure verbundene Oxyd wird die Basis des Salzes genannt. Selbe ist der elektropositive Bestandtheil des Salzes, während die Säure der elektronegative ist.

Nomenclatur der Salze.

Die wissenschaftliche Nomenclatur der Salze ist sehr einfach. Man bildet nämlich die Namen der Salze, indem man den Namen der Säure in ein Adjectivum verwandelt und dem als Substantiv fungirenden Namen des Metalloxydes vorsetzt; z. B. salpetersaures Kaliumoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Calciumoxyd, kohlensaures Eisenoxydul u. s. w. Für diese wissenschaftlichen Bezeichnungen sind aber im praktischen Leben häufig empirische im Gebrauch. So heisst das salpetersaure Kaliumoxyd auch Salpeter, das schwefelsaure Kupferoxyd: Kupfervitriol, das schwefelsaure Calciumoxyd: Gyps. Die in der Pharmacie und Medicin übliche lateinische Nomenclatur erhellt ebenfalls am besten aus Beispielen; an die oben gewählten Beispiele anknüpfend, haben wir die lateinischen Benennungen: *Kalium oxydatum nitricum*, *Cuprum oxydatum sulfuricum*, *Calcium oxydatum sulfuricum*, *Ferrum oxydulatum carbonicum* u. s. w.

Auch Säuren und Basen vermögen sich in mehreren Verhältnissen zu vereinigen

Sowie die Metalloide und Metalle sich mit Sauerstoff, Schwefel und anderen Elementen nicht selten in mehreren Verhältnissen chemisch vereinigen können, so können sich auch Säuren und Metalloxyde zuweilen in mehr wie einem Verhältnisse mit einander verbinden. Wenn man z. B. Kaliumoxyd genau mit Schwefelsäure sättigt, d. h. so lange Schwefelsäure zu dem in Wasser gelösten Kaliumoxyd tropft, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral geworden ist, und nun selbe abdampft, so erhält man Krystalle eines Salzes: des schwefelsauren Kaliumoxydes, welches aus einem Aequivalent Kaliumoxyd und einem Aequivalent Schwefelsäure zusammengesetzt ist. Bringt man

Digitized by Google

aber zu einer Auflösung von Kaliumoxyd genau noch einmal so viel Schwefelsäure, als nöthig wäre, um die Flüssigkeit neutral zu machen, und dampft die nun stark sauer reagirende Flüssigkeit ab, so erhält man Krystalle eines von dem vorigen verschiedenen Salzes, welches zwar ebenfalls aus Kaliumoxyd und Schwefelsäure besteht, aber doppelt so viel Schwefelsäure enthält. Dieses Salz ist nämlich aus einem Aequivalent Kaliumoxyd und zwei Aequivalenten Schwefelsäure zusammengesetzt. In ganz ähnlicher Weise kann man durch Einwirkung von Phosphorsäure auf Natriumoxyd ein Salz darstellen, welches aus einem Aequivalente Phosphorsäure und einem Aequivalente Natriumoxyd besteht; es giebt aber auch Verbindungen der Phosphorsäure mit Natriumoxyd: Salze, in welchen auf ein Aequivalent Phosphorsäure zwei und drei Aequivalente Natriumoxyd enthalten sind. Ebenso gibt es andere Salze, z. B. des Kupfers, des Wismuths und anderer Metalle, in welchen mehrere Aequivalente des basischen Metalloxydes mit der Säure zu einem Salze verbunden sind.

Neutrale, saure und basische Salze.

Je nach ihrer Zusammensetzung theilt man die Salze ein in:

1. Neutrale Salze.
2. Saure Salze.
3. Basische Salze.

Neutrale Salze nennt man solche, in welchen so viele Aequivalente Säure enthalten sind, als das basische Metalloxyd Sauerstoffäquivalente enthält.

Saure Salze sind Verbindungen der neutralen Salze mit derselben Säure im Hydratzustande, welche sie bereits enthalten.

Basische Salze sind Verbindungen der neutralen Salze mit denselben basischen Oxyden, die sie bereits enthalten. Die hinzugekommene Menge des basischen Oxydes ist gleich der im neutralen Salz, oder steht sonst in einem einfachen Verhältnisse zu ihr.

Beispiele werden dazu dienen, diese Begriffsbestimmungen zu erläutern.

Wenn man Kaliumoxyd genau mit Schwefelsäure sättigt, so erhält man ein Salz, dessen Formel

$$KO, SO_3$$

ist. Dies ist das neutrale schwefelsaure Kaliumoxyd.

Bringt man mit diesem Salze genau noch ein Aequivalent Schwefelsäurehydrat zusammen, so erhält man ein Salz, zusammengesetzt nach der Formel:

$$KO, SO_3 \,.\, SO_3, HO,$$

und dies ist das saure schwefelsaure Kaliumoxyd, eine Verbindung von neutralem schwefelsaurem Kaliumoxyd mit Schwefelsäurehydrat.

Die Formel des neutralen schwefelsauren Eisenoxyds ist:

$$Fe_2O_3, 3\,SO_3,$$

Digitized by Google

es sind nämlich darin so viele Aequivalente Schwefelsäure gebunden, als die Basis: das Eisenoxyd, Sauerstoffäquivalente enthält, nämlich drei.

Die Formel des neutralen salpetersauren Kaliumoxyds ist:

$$KO, NO_5,$$

die des neutralen salpetersauren Eisenoxyds:

$$Fe_2O_3, 3NO_5 \text{ u. s. w.}$$

Beispiele basischer Salze bieten das basisch-schwefelsaure Quecksilberoxyd:

$$3HgO, SO_3,$$

das basisch-salpetersaure Kupferoxyd:

$$3CuO, NO_5,$$

dar.

Begriff der Neutralität.

Der Begriff der Neutralität der Salze war ursprünglich ein rein empirischer und daraus abgeleitet, dass, wenn man gewisse Säuren mit gewissen Basen zusammenbringt, bei richtigem Mischungsverhältniss Salze entstehen, die sich in Bezug auf Geschmack und Reaction auf Pflanzenpapiere vollkommen neutral, d. h. indifferent verhalten, die ebensowohl rothes als blaues Lackmuspapier unverändert lassen. Solche Salze aber entstehen nur bei der Einwirkung von Säuren und Basen von gleich ausgesprochener Stärke ihres chemischen Charakters, also bei der Vereinigung starker Säuren mit starken Basen, oder von schwachen Säuren mit schwachen Basen, indem nur dann bei der stattfindenden chemischen Vereinigung sich die beiderseitigen Eigenschaften vollkommen aufheben oder neutralisiren. Wenn sich aber starke Säuren mit schwachen Basen, oder umgekehrt starke Basen mit schwachen Säuren zu Salzen vereinigen, so lassen diese den überwiegenden chemischen Charakter des einen ihrer Bestandtheile noch erkennen, und solche Salze sind nie neutral in dem Sinne, dass sie Pflanzenfarbestoffe unverändert liessen, weder sauer noch laugenhaft schmeckten. Vielmehr zeigen sie saure Reaction, wenn eine starke Säure mit einer schwachen Basis, und basische Reaction, wenn eine starke Basis mit einer schwachen Säure darin verbunden ist. So besitzen alle Salze der Schwefelsäure mit schwachen Basen noch gewissermassen saure Eigenschaften und reagiren sauer: so die schwefelsaure Thonerde, das schwefelsaure Eisenoxyd u. a. m.; umgekehrt zeigen alle Salze des Kaliumoxydes mit schwachen Säuren noch einen ausgesprochen basischen Charakter, so das kohlensaure Kaliumoxyd, welches beinahe alle Eigenschaften des freien Kaliumoxydes, nur im gemilderten Grade, zeigt.

Die neuere Chemie beschränkt den Begriff der neutralen Salze nicht auf die Verbindungen starker Basen mit starken Säuren und schwacher Basen mit schwachen Säuren, sondern sie dehnt ihn aus auf alle Salze von einem gewissen Typus der Zusammensetzung, von einem bestimmten Verhältniss der Säureäquivalente zu den Sauerstoffäquivalenten des basischen Metalloxydes, oder von einem bestimmten Verhältniss der Sauerstoffäquivalente der Säure zu den Sauerstoffäquivalenten der

Digitized by Google

Basis. Nach dieser Ausdehnung des Begriffs betrachtet man als neutrale Salze solche, in welchen für jedes Aequivalent Sauerstoff, welches die Basis enthält, ein Aequivalent Säure enthalten ist. So ist das schwefelsaure Kaliumoxyd ein neutrales Salz, und dieses zwar auch im engeren Sinne; ebenso aber auch das schwefelsaure Eisenoxyd, obgleich dieses Salz saure Reaction zeigt, indem darin auf die drei Aequivalente Sauerstoff des Eisenoxyds drei Aequivalente Schwefelsäure enthalten sind. Man betrachtet alle schwefelsauren Salze als neutral, welche nach diesem Typus zusammengesetzt sind, und in welchen der Sauerstoffgehalt der Säure dreimal so gross ist, wie der Sauerstoffgehalt der Base. Die neutralen salpetersauren Salze sind jene, in welchen der Sauerstoffgehalt der Säure fünfmal so gross ist, wie der Sauerstoffgehalt der Basis, die neutralen schwefligsauren und kohlensauren Salze jene, in denen der Sauerstoffgehalt der Säure zweimal so gross ist, wie der der Basis u. s. w. Es enthalten die mit derselben Menge von Säuren in den neutralen Salzen verbundenen Mengen von Basen gleichviel Sauerstoff, was übrigens nur ein anderer Ausdruck für die Gesetzmässigkeit in der Zusammensetzung dieser Salze ist.

So ausgesprochen aber auch diese Gesetzmässigkeit ist, so gibt es doch Fälle, wo es nicht leicht ist, zu bestimmen, welches Salz als das neutrale zu betrachten ist, und wo man bei der Entscheidung der Frage von anderen Gesichtspunkten ausgehen muss. Dies ist z. B. bei den Salzen der sogenannten mehrbasischen Säuren der Fall. Wir werden die hier massgebenden Verhältnisse bei den Salzen der Phosphorsäure erörtern.

Manche neutrale Salze, welche dieselbe Säure, aber verschiedene Basen enthalten, vermögen sich miteinander ebenfalls zu Verbindungen dritter Ordnung zu vereinigen. Derartige Verbindungen zweier neutraler Salze, welche ein und dieselbe Säure, aber verschiedene Basen enthalten, nennen wir Doppelsalze. So ist das schwefelsaure Kaliumoxyd, welches schon wiederholt als Beispiel dienen musste, ein neutrales Salz, ebenso ist das schwefelsaure Aluminiumoxyd ein neutrales Salz. Diese beiden Salze vereinigen sich mit einander zu einem Doppelsalze, welches im gewöhnlichen Leben unter dem Namen Alaun bekannt ist.

Doppelsalze.

Was sich über die Eigenschaften der Salze im Allgemeinen anführen lässt, ist folgendes:

Eigenschaften der Salze.

Die Salze sind bei gewöhnlicher Temperatur meist feste Körper, zum grossen Theil krystallisirbar, doch häufig auch amorph, gefärbt oder farblos. Die durch Vereinigung einer farblosen Säure mit einer farblosen Base gebildeten Salze sind ungefärbt. Eine Basis von bestimmter Farbe dagegen bildet mit den farblosen Säuren gefärbte Salze, welche, aus Wasser krystallisirt, fast alle dieselbe Farbe besitzen. Gefärbte Säuren bilden mit ungefärbten Basen Salze, deren Farbe sich gewöhnlich der der freien Säure mehr oder weniger nähert.

Die Salze zeigen meist einen bestimmten, sehr ausgesprochenen Geschmack, der jedoch gewöhnlich von der Basis abhängig ist. Einige, wie

Digitized by Google

die Natriumoxydsalze, schmecken rein „salzig“ (wie Kochsalz), andere salzig und etwas bitter zugleich (Kaliumoxydsalze), wieder andere intensiv bitter, wie die Magnesiumoxydsalze, einige süss, andere herbe zusammenziehend (metallisch) u. s. w. In einigen Fällen ist jedoch der Geschmack der Salze von dem der Säure abhängig, was z. B. bei den schwefligsauren Salzen der Fall ist.

In höherer Temperatur verhalten sich die Salze sehr verschieden. Einige verändern sich dabei nicht, andere schmelzen, die einen sind flüchtig, die anderen feuerbeständig, wieder andere werden dabei zersetzt.

Verhalten der Salze gegen Wasser

Ein sehr allgemeines Auflösungsmittel für die Salze ist das Wasser. In der That lösen sich in Wasser sehr viele Salze auf, während andere darin unlöslich sind. Einige lösen sich auch in Alkohol und Aether, zwei Flüssigkeiten auf, welche wir erst in der organischen Chemie näher besprechen können. Im Allgemeinen nimmt die Auflöslichkeit der Salze mit der Temperatur zu; doch gibt es von dieser Regel bemerkenswerthe Ausnahmen. Einige Salze sind so sehr auflöslich in Wasser, dass sie selbes der Luft zu entziehen vermögen und sich darin auflösen; sie zerfliessen an der Luft.

Zerfliessliche Salze

Viele Salze verbinden sich, wenn sie aus Wasser krystallisiren, mit einem Theile dieses Wassers chemisch, und enthalten dann dieses Wasser als wirklichen Bestandtheil. Da dieses chemisch gebundene Wasser in einer ganz bestimmten Beziehung zur Krystallform der Salze steht, so führt es den Namen Krystallwasser. Die Menge dieses Wassers lässt sich stets in Aequivalenten ausdrücken, und steht zur Anzahl der in dem Salze enthaltenen Säure- oder Basenäquivalente in einem einfachen Verhältnisse. Das Krystallwasser folgt demnach dem Gesetze der chemischen Aequivalente. Die Menge von Krystallwasser, welche ein Salz bei seiner Krystallisation in derselben Temperatur und aus der nämlichen Flüssigkeit aufnimmt, ist stets gleich gross. Bei verschiedener Temperatur dagegen kann sich ein und dasselbe Salz, aus der nämlichen Flüssigkeit krystallisirend, mit verschiedenen Wassermengen chemisch vereinigen, und dann auch in verschiedenen Formen krystallisiren. So kann das schwefelsaure Manganoxydul je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation erfolgt, mit 4, 5 und 7 Aeq. Krystallwasser erhalten werden, und zeigt je nach der Menge der verschiedenen Krystallwasseräquivalente verschiedene Krystallform. Die Menge der Krystallwasseräquivalente beträgt zuweilen bis zu 24 Aequivalente, welches oft mehr als die Hälfte ihres Gewichts ausmacht. Andere Salze dagegen enthalten kein Krystallwasser; solche Salze nennt man wasserfreie. Den Krystallwasser enthaltenden Salzen kann dasselbe durch höhere Temperatur wieder entzogen, und es können diese Salze daher durch Erhitzen ebenfalls wasserfrei erhalten werden. So kann man das schwefelsaure Manganoxydul durch Erhitzen bis auf 300° C. wasserfrei erhalten. Andere Salze dagegen verlieren ihr Krystallwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft, wobei die Krystalle undurchsichtig

Krystallwasser.

Wasserfreie Salze.

Digitized by Google

Verwittern der Salze.

werden und zu Pulver zerfallen. Man nennt dies das Verwittern der Salze. Beim Uebergiessen mit Wasser nehmen manche auf die eine oder andere Weise wasserfrei gemachte Salze ihr Krystallwasser wieder auf. Hierauf beruht z. B. das Erhärten des gebrannten Gypses beim Uebergiessen mit Wasser.

Wenn man Krystallwasser enthaltenden Salzen ersteres durch Erhitzen entzieht, so beobachtet man, dass ein Theil dieses Wassers viel leichter weggeht, wie der andere, dass z. B. ein Theil dieses Wassers schon bei 100° C. oder einer wenig höheren Temperatur sich vom Salze trennt, während der andere erst bei einer Temperatur von etwa 250° C. oder etwa gar erst bei Rothglühhitze fortgeht. Da nun häufig auch durch Austreibung dieses inniger gebundenen Wassers die Natur des Salzes sich wesentlich ändert, so betrachtet man es als zur Constitution der Salze in einer bestimmten Beziehung stehend, und nennt es Constitutionswasser.

Salze, welche Krystallwasser enthalten, schmelzen häufig beim Erhitzen. Man sagt dann, die Salze schmelzen in ihrem Krystallwasser.

Bringt man zu einem Salze dieselbe Säure, welche es bereits enthält, so bildet sich entweder ein saures Salz, oder es findet keine chemische Einwirkung statt, das Salz löst sich aber in der zugesetzten Säure auf.

Verhalten der Salze gegen Säuren.

Bringt man zu einem Salze dagegen eine andere Säure, so findet häufig eine chemische Einwirkung statt, die darin besteht, dass die zugesetzte Säure sich mit der im Salze enthaltenen Base vereinigt, während die Säure desselben frei wird (einfache Wahlverwandtschaft). Dieses findet statt:

1. Wenn die zugesetzte Säure mit der Basis des löslichen Salzes eine unlösliche Verbindung bildet.
2. Wenn die zugesetzte Säure eine stärkere ist.
3. Wenn die im Salze enthalten gewesene Säure eine flüchtigere ist.

Wirkt eine gasförmige Säure auf das Salz einer anderen gasförmigen Säure, und sind beide Säuren in Wasser wenig löslich, und von nahezu gleicher Verwandtschaft zu den Basen, so vertreibt die in grösserer Menge vorhandene Säure die andere.

Verhalten der Salze gegen Basen.

Sowie man die Wirkungen der Säuren auf Salze im Allgemeinen dahin formuliren kann, dass unter Umständen dadurch chemische Zersetzungen hervorgerufen werden, wodurch die Säure des Salzes durch die neu hinzukommende verdrängt wird, so findet eine ähnliche Beziehung der Basen zu den Salzen statt. Wird die Basis zu einem Salze gesetzt, welche das Salz bereits enthält, so bildet sich entweder ein basischeres Salz, oder wenn das Salz ein saures war, ein neutrales, oder endlich, es findet keinerlei Einwirkung statt.

Ist dagegen die zugesetzte Basis eine andere, wie die im Salze bereits enthaltene, so wird sehr häufig die im Salze enthaltene Basis ausgeschieden, während die neu hinzukommende mit der Säure ein neues Salz

Digitized by Google

bildet. Dies findet namentlich dann statt, wenn die dabei sich bildenden Verbindungen unlöslich sind, die zugesetzte Base einen stärker ausgesprochenen basischen Charakter besitzt, oder endlich die im Salze enthaltene Base eine flüchtige oder flüchtigere ist.

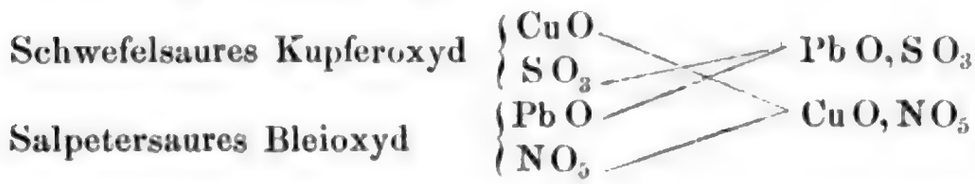
Gegenseitige Einwirkung der Salze auf einander.

Beim Vermischen zweier verschiedener in Lösung befindlicher Salze können folgende Vorgänge stattfinden:

1. Die beiden Salze verbinden sich zu einem Doppelsalze. Dies geschieht aber nur dann, wenn die beiden Salze zwar verschiedene Basen, aber dieselbe Säure enthalten. So verbindet sich das schwefelsaure Kaliumoxyd mit dem schwefelsauren Aluminiumoxyd zu einem unter dem Namen Alaun bekannten Doppelsalze.

2. Es findet eine doppelte Zersetzung der beiden Salze in der Weise statt, dass die Säuren ihre Basen vertauschen, und zwei neue Salze entstehen (doppelte Wahlverwandtschaft). In diesem Falle entstehen aus zwei neutralen Salzen wieder zwei neutrale Salze, denn beide Salze zersetzen sich dabei in dem Verhältniss ihrer Aequivalente.

Vermischt man z. B. eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, so bildet sich salpetersaures Kupferoxyd, welches aufgelöst bleibt, und schwefelsaures Bleioxyd, welches sich unlöslich abscheidet:



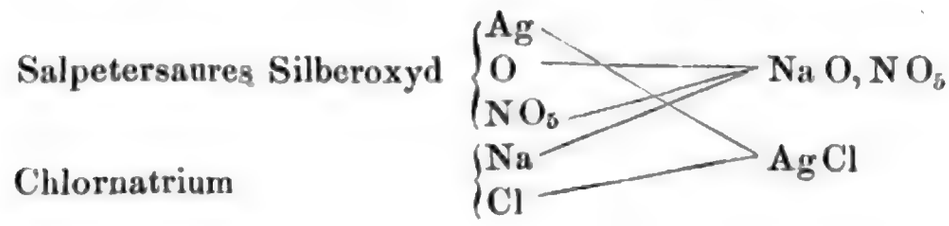
Kohlensaures Natriumoxyd und salpetersaures Calciumoxyd geben durch doppelte Zersetzung salpetersaures Natriumoxyd und kohlensaures Calciumoxyd:

$$Na\,O, C\,O_2 + Ca\,O, N\,O_5 = Ca\,O, C\,O_2 + Na\,O, N\,O_5.$$

Derartige Doppelzersetzungen finden auch häufig auf sogenanntem trockenen Wege statt, wenn man nämlich die betreffenden trockenen Salze innig gemischt erhitzt.

Sauerstoffsalze und Haloidsalze

In ganz ähnlicher Weise, wie zwischen Sauerstoffsalzen, finden Doppelzersetzungen zwischen Sauerstoffsalzen und Haloidsalzen, und zwischen ersteren und Metalloxydhydraten statt. So gibt eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, mit einer Lösung von Chlornatrium vermischt, salpetersaures Natriumoxyd, welches aufgelöst bleibt, und Chlorsilber, welches sich als weisser Niederschlag abscheidet.



Digitized by Google

Eine Lösung von Kupferchlorid, mit einer Lösung von Natriumoxydhydrat vermischt, gibt Kupferoxydhydrat, welches sich als blauer Niederschlag abscheidet, und Chlornatrium, welches aufgelöst bleibt:

$$CuCl + NaO,HO = NaCl + CuO,HO.$$

Schwefelsaures Eisenoxyd und Kaliumoxydhydrat gibt Eisenoxydhydrat und schwefelsaures Kaliumoxyd:

$$Fe_2O_3,3SO_3 + 3\,(KO,HO) = Fe_2O_3,3HO + 3\,(KO,SO_3).$$

Aus letzterem Beispiel ersieht man auch, dass die Zusammensetzung der Hydrate der der Salze proportional ist, wie denn die Hydratverbindungen der basischen Metalloxyde als Salze betrachtet werden können, in welchen die Säure durch Wasser vertreten ist, oder, was dasselbe ist, in welchen das Wasser die Rolle der Säure spielt.

Zerlegung der Salze durch den elektrischen Strom.

Durch den elektrischen Strom werden alle Salze, namentlich in wässriger Lösung, leicht zersetzt. Die Basis geht an den negativen, die Säure an den positiven Pol. Wir haben bereits weiter oben auseinandergesetzt, wie man sich bei Verbindungen von zweifelhaftem Charakter des elektrischen Stromes bedient, um über ihren Charakter ein Urtheil zu gewinnen. Dieses Verhaltens der Salze wegen nennt man die Säuren ihren elektronegativen, und die Basen ihren elektropositiven Bestandtheil.

Auch Haloidsalze werden durch den elektrischen Strom in ähnlicher Weise zersetzt, indem der Salzbildner sich am positiven Pol ausscheidet, während das Metall am negativen Pole frei wird.

Charakteristik der Sauerstoffsalze der wichtigeren Metalloid-Säuren.

Salpetersaure Salze.

Salpetersaure Salze.

Die meisten davon sind in Wasser löslich und krystallisirbar. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Bildung sehr sauerstoffreicher Producte, indem dabei eine Zerlegung in salpetrigsaure Salze und freien Sauerstoff, oder in salpetrige Säure, Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd einerseits, und Sauerstoff andererseits stattfindet. Auf glühende Kohlen geworfen verpuffen sie, indem die Kohle auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure mit lebhaftem Funkensprühen verbrennt. Sie sind überhaupt sehr kräftige Oxydationsmittel. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure werden sie in schwefelsaure Salze und Salpetersäurehydrat zerlegt (ein Beispiel der Einwirkung der Säuren auf Salze). Setzt man der Mischung des salpetersauren Salzes und der Schwefelsäure vor dem Erhitzen ein wenig Kupferfeile zu, so entwickelt sich Stickoxydgas, welches sich durch die rothen Dämpfe, die es an der Luft erzeugt, leicht zu erkennen gibt.

Digitized by Google

Salpetrigsaure Salze.

Salpetrigsaure Salze.

Sie zersetzen sich beim Erhitzen wie die salpetersauren Salze, und entwickeln, mit anderen Säuren erwärmt, salpetrige Säure als rothen Dampf. Sie sind grossentheils in Wasser löslich.

Schwefelsaure Salze.

Schwefelsaure Salze.

Die meisten davon sind in Wasser löslich, einige aber schwer oder gänzlich unlöslich. Die unlöslichen sind meist weiss. Beim Erhitzen werden einige nicht zersetzt, die meisten zersetzen sich aber in der Art, dass die Schwefelsäure entweder als wasserfreie Schwefelsäure entweicht, oder in schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt. Beim Glühen mit Kohle werden sie meist unter Bildung von Schwefelmetall reducirt, indem der Sauerstoff des Metalloxydes und der Schwefelsäure zur Oxydation der Kohle verwendet werden, und das Metall sich mit dem Schwefel vereinigt. Zuweilen ist jedoch diese Zersetzung complicirterer Art.

Die löslichen schwefelsauren Salze geben mit den Auflösungen von Baryumoxydsalzen einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryumoxyd.

Schwefligsaure Salze.

Schwefligsaure Salze.

Nur einige davon sind in Wasser löslich. Beim Erhitzen werden sie entweder in der Weise zersetzt, dass schwefelsaure Salze und Schwefelmetall entstehen, oder sie entwickeln schweflige Säure und hinterlassen Metalloxyde als Rückstand. Mit Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen, entwickeln sie schwefligsaures Gas; beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure gehen sie in schwefelsaure Salze über. Aehnlich wirkt darauf Chlor ein. Die löslichen schwefligsauren Salze nehmen auch durch blosses Stehen an der Luft Sauerstoff auf, und verwandeln sich allmählich in schwefelsaure Salze.

Unterschwefelsaure Salze.

Unterschwefelsaure Salze.

Sie sind alle in Wasser löslich. Beim Erhitzen entwickeln einige schweflige Säure und lassen schwefelsaures Salz im Rückstand; andere werden vollständiger zersetzt, indem das Metalloxyd als Rückstand bleibt. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entwickeln sie schweflige Säure. Durch Salpetersäure und Chlor werden sie in schwefelsaure Salze verwandelt. Durch Baryumoxydsalze werden sie nicht gefällt.

Digitized by Google

Unterschwefligsaure Salze.

Unterschwefligsaure Salze.

Meist in Wasser löslich. In der Hitze werden sie in schwefelsaure Salze und Schwefelmetalle zerlegt. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure entwickelt daraus schweflige Säure unter Abscheidung von Schwefel. Durch concentrirte Salpetersäure und durch Chlor werden sie in schwefelsaure Salze verwandelt.

Phosphorsaure Salze.

Phosphorsaure Salze.

Die neutralen phosphorsauren Salze sind in Wasser meist unlöslich (nur die phosphorsauren Alkalien sind darin löslich), werden aber leicht von Säuren aufgelöst. Beim Erhitzen mit einer Mischung von Kohle und Borsäure oder Kieselsäure werden sie unter Freiwerden von Phosphor reducirt. Die Salze der dreibasischen Phosphorsäure geben mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, die der zwei- und einbasischen Phosphorsäure einen weissen Niederschlag.

Phosphorigsaure Salze.

Phosphorigsaure Salze.

Ebenfalls in Wasser meist unlöslich. Beim Erhitzen zersetzen sie sich in der Art, dass Wasserstoff und Phosphorwasserstoff entweicht, während ein phosphorsaures Salz im Rückstande bleibt. Durch Salpetersäure und durch Chlor gehen sie in phosphorsaure Salze über. Sie sind kräftige Reductionsmittel, und reduciren die Metalle aus Silber- und Quecksilbersalzen.

Unterphosphorigsaure Salze.

Unterphosphorigsaure Salze.

Verhalten sich in der Hitze ähnlich wie die phosphorigsauren. Sie unterscheiden sich von den phosphorigsauren Salzen vorzugsweise dadurch, dass sie Barytsalze nicht fällen, während die neutralen phosphorigsauren Salze damit Niederschläge geben.

Chlorsaure Salze.

Chlorsaure Salze.

Verlieren erhitzt ihren Sauerstoff, und lassen Chlormetall im Rückstand. Mit Kohle, Schwefel und anderen verbrennlichen Substanzen, sowie mit allen organischen Substanzen erhitzt, detoniren sie heftig, und sind überhaupt sehr kräftige Oxydationsmittel. Mit Schwefelsäure behandelt, liefern sie ein gelbes Gas: die sehr explosive Unterchlorsäure. Wegen ihrer Eigenschaft, mit verbrennlichen oder organischen Körpern

Digitized by Google

erhitzt oder auch nur zerrieben heftig zu explodiren, sind die chlorsauren Salze mit grosser Vorsicht zu handhabende Körper.

Ueberchlorsaure Salze.

Ueberchlorsaure Salze.

Verhalten sich sehr ähnlich den chlorsauren. Concentrirte Schwefelsäure aber entwickelt daraus keine Unterchlorsäure.

Unterchlorigsaure Salze.

Unterchlorigsaure Salze.

Sie zeigen alle den charakteristischen Geruch der unterchlorigen Säure. Ihre Lösungen bleichen organische Farbstoffe, z. B. Lackmus und Indigo, und werden technisch als Bleichmittel verwendet. Auf Zusatz von Säuren entwickeln sie unterchlorige Säure. Sie verhalten sich als kräftige Oxydationsmittel.

Brom- und jodsaure Salze.

Brom- und jodsaure Salze.

Verhalten sich im Allgemeinen wie die chlorsauren Salze. Durch schweflige Säure werden sie zu Brom- und Jodmetallen reducirt.

Kohlensaure Salze.

Kohlensaure Salze.

Die meisten neutralen sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in überschüssiger Kohlensäure oder in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser auf. Bei starkem Erhitzen verlieren die meisten mehr oder weniger leicht die Kohlensäure, welche als Gas entweicht. Beim Uebergiessen mit Säuren brausen sie alle auf, indem sie Kohlensäuregas entwickeln, welches in Kalkwasser geleitet, darin einen weissen Niederschlag erzeugt.

Borsaure Salze.

Borsaure Salze.

Meist in Wasser unlöslich. In der Hitze schmelzen sie zu farblosen, durchsichtigen, glasartigen Massen. In ihren concentrirten Lösungen bewirkt der Zusatz von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure ihre Zersetzung unter Abscheidung von Borsäure in Krystallen. Uebergiesst man sie mit etwas Schwefelsäure und Weingeist und zündet letzteren an, so brennt er mit grüngesäumter Flamme.

Kieselsaure Salze.

Kieselsaure Salze.

Sie werden auch Silicate genannt. Die meisten in Wasser unlöslich. Beim Erhitzen schmelzen sie; jedoch bedürfen einige dazu einer sehr

Digitized by Google

hohen Temperatur. Aus den löslichen wird durch Säuren die Kieselsäure als Kieselgallerte ausgeschieden. Die unlöslichen werden zum Theil beim Kochen mit Säuren unter Abscheidung von Kieselgallerte zersetzt (aufgeschlossen); viele aber können durch Kochen mit Säuren nicht aufgeschlossen werden. Um diese aufzuschliessen, muss man sie mit kohlensauren Alkalien schmelzen. Mit Fluorcalcium (Flussspath) und Schwefelsäure erwärmt, entwickeln alle kieselsauren Salze Fluorkieselgas.

Selensaure und selenigsaure Salze.

Selensaure und selenigsaure Salze.

Auf Kohle erhitzt, entwickeln sie den Geruch nach Selen, und werden zu Selenmetallen reducirt. Aus den selenigsauren Salzen wird durch schweflige Säure rothes Selen abgeschieden. Zu Barytsalzen verhalten sich die selensauren Salze wie die schwefelsauren. Durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure werden die selensauren Salze zu selenigsauren reducirt.

Bildung und Vorkommen der Salze.

Bildung und Vorkommen der Salze. Mit wenig Ausnahmen kann jede Säure mit jeder Basis ein Salz bilden. Viele Säuren können sich sogar mit Basen in mehreren Verhältnissen zu verschiedenen Salzen vereinigen, und es ist daher die Zahl der Salze ausserordentlich gross. Ihre Bildung erfolgt entweder durch unmittelbare Vereinigung, oder auf indirectem Wege durch einfache oder doppelte Wahlverwandtschaft, durch Oxydation von Schwefelmetallen, und auf mannigfache andere Weise. Was das Vorkommen der Salze anlangt, so finden sich viele davon in allen drei Naturreichen. Namentlich bilden manche im Mineralreiche vorkommende Salze ganze Gebirgszüge, so das kohlensaure Calciumoxyd (Kalkstein, Marmor, Kreide, Dolomit), so das schwefelsaure Calciumoxyd (Gyps) und andere.

Verbindungen von Schwefelmetallen unter sich, oder Verbindungen von Schwefelmetallen mit Sulfiden der Metalloide. Sulfosalze.

Gewisse Schwefelmetalle können sich mit anderen Schwefelmetallen, oder auch wohl mit gewissen Schwefelverbindungen der Metalloide zu Verbindungen vereinigen, die sich ganz ähnlich den Sauerstoffsalzen verhalten, und in welchen, ähnlich wie in letzteren, der eine Bestandtheil sich elektropositiv und der andere elektronegativ verhält, in welchen daher das eine Schwefelmetall sich wie eine Basis, d. h. wie ein basisches Oxyd, und der andere Bestandtheil wie eine Säure verhält. Wegen

Digitized by Google

dieses Charakters dieser Schwefeldoppelverbindungen werden sie Sulfosalze genannt.

In ihrer Zusammensetzung folgen die Sulfosalze denselben Gesetzen wie die Sauerstoffsalze, und sind letzteren zuweilen auch proportional zusammengesetzt. So ist z. B. die Formel des arsenigsauren Kaliumoxydes:

Die Sulfosalze sind den Sauerstoffsalzen in der Regel proportional zusammengesetzt.

$$KO,\ AsO_3.$$

Das dem arsenigsauren Kaliumoxyd entsprechende Sulfosalz: das Schwefelarsen-Schwefelkalium, hat die Formel:

$$KS,\ AsS_3.$$

Wir haben sonach:

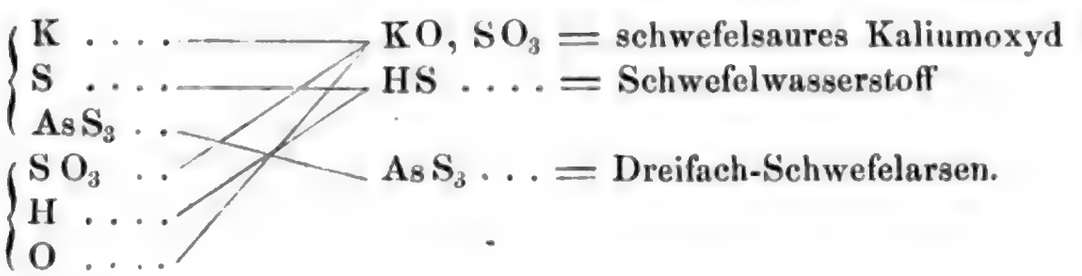
$KO,\ AsO_3$ = arsenigsaures Kaliumoxyd,
$KS,\ AsS_3$ = sulfarsenigsaures Schwefelkalium.

Wie man auf den ersten Blick sieht, sind diese beiden Salze proportional zusammengesetzt, und kann das Sulfosalz dadurch entstanden gedacht werden, dass im Sauerstoffsalze der Sauerstoff durch Schwefel Aequivalent für Aequivalent ersetzt wurde.

In ihren Eigenschaften bieten die Sulfosalze eine grosse Analogie mit den Sauerstoffsalzen dar. Viele davon sind krystallisirbar. Durch Sauerstoffsäuren werden sie meist in der Art zersetzt, dass sich das elektronegative Schwefelmetall abscheidet, während sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt und gleichzeitig ein Sauerstoffsalz gebildet wird. So gibt das sulfarsenigsaure Schwefelkalium mit Schwefelsäure behandelt sulfarsenige Säure oder Dreifach-Schwefelarsen, Schwefelwasserstoff und schwefelsaures Kaliumoxyd:

$$KS,\ AsS_3 + SO_3,\ HO = KO,\ SO_3 + HS + AsS_3,$$

schematisch:



Von den Schwefelverbindungen der Metalloide sind es vorzugsweise das Wasserstoff- und Kohlenstoffsulfid, welche sich mit elektropositiven Schwefelmetallen zu Sulfosalzen vereinigen. Die Verbindungen des Wasserstoffsulfids mit basischen Schwefelmetallen werden Sulfhydrate, die des Kohlensulfids Sulfocarbonate genannt. Sie entsprechen den Oxydhydraten. Eine consequente Nomenclatur der Sulfosalze fehlt übrigens noch, wie auch dieselben im Ganzen noch weniger studirt sind, als die Sauerstoffsalze. Von den Metallen sind es insbeson-

Sulfhydrate und Sulfocarbonate.

Digitized by Google

dere die Sulfide des Arsens und Antimons, die sich als elektronegative Schwefelmetalle mit basischen Schwefelmetallen zu Sulfosalzen verbinden.

Die Sulfosalze entstehen theils durch unmittelbare Vereinigung, theils durch Umsetzung von Sauerstoffsalzen mittelst Schwefelwasserstoffgas, wobei der Sauerstoff der Säure und des Oxydes mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffes Wasser bildet, während der Schwefel an die Stelle des Sauerstoffs tritt. So gibt arsensaures Natriumoxyd und Schwefelwasserstoff, Schwefelarsen-Schwefelnatrium und Wasser:

$$3\,NaO,\,AsO_5 + 8\,HS = 3\,NaS,\,AsS_5 + 8\,HO.$$

Einige Sulfosalze kommen im Mineralreiche vor.

Recapitulation der wichtigeren auf Salze bezüglichen Begriffsbestimmungen.

Recapitulation der Arten der Salze.

Man unterscheidet drei Arten von Salzen:

1. Haloidsalze.

Die Haloidsalze sind die Verbindungen der Metalle mit denjenigen Metalloiden, welche wir unter dem Namen Salzbildner bereits kennen gelernt haben (Chlor, Brom, Jod und Fluor). Haloidsalze sind z. B.: Chlornatrium, Bromsilber, Fluorcalcium, Jodkalium.

2. Sauerstoffsalze.

Verbindungen von Sauerstoffsäuren mit basischen Metalloxyden. Man unterscheidet neutrale, saure und basische Sauerstoffsalze.

3. Sulfosalze.

Verbindungen, welche durch die Vereinigung von elektropositiven Schwefelmetallen (Sulfobasen) mit elektronegativen Sulfiden (Sulfosäuren) entstanden sind.

In ihrer Zusammensetzung kommen die Sauerstoffsalze mit den Sulfosalzen insofern überein, als sie beide durch die Vereinigung zweier zusammengesetzter Körper entstandene Verbindungen sind, in welcher der eine Körper das elektronegative Glied oder die Säure, und der andere das elektropositive Glied oder die Basis darstellt. Man hat beide Arten von Salzen unter dem Namen amphotere Salze zusammengefasst.

Die Haloidsalze unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung von den Sauerstoff- und Sulfosalzen sehr wesentlich. Sie sind nämlich nur binäre Verbindungen, entstanden durch die Vereinigung zweier einfacher Körper. In ihren Eigenschaften aber bieten sie sehr grosse Analogie

Digitized by Google

mit den Sauerstoffsalzen dar. Das Salz, welches gerade im gewöhnlichen Leben den Namen Salz führt: das Kochsalz, ist ein Haloidsalz.

So wie man versucht hat, alle Säuren als Wasserstoffsäuren zu betrachten (siehe S. 126), so hat man auch alle Salze consequenter Weise als Haloidsalze aufgefasst, indem man die Sauerstoffsalze als Verbindungen von Metallen mit Salzbildnern betrachtet, welche nicht wie Chlor, Brom, Jod und Fluor einfache Körper, sondern zusammengesetzte sind, und aus den Elementen der Säure und dem Sauerstoff des Oxydes bestehen.

Versuch, alle Salze als Haloidsalze zu deuten. Die weitere Consequenz der Anschauung, dass alle Säuren Wasserstoffsäuren seien.

Nach dieser Theorie ist Schwefelsäurehydrat nicht

$$SO_3, HO, \text{ sondern } SO_4, H,$$

und schwefelsaures Kupferoxyd nicht

$$CuO, SO_3, \text{ sondern } SO_4, Cu,$$

salpetersaures Kaliumoxyd nicht

$$KO, NO_5, \text{ sondern } NO_6, K,$$

phosphorsaures Silberoxyd nicht

$$3\,AgO, PO_5, \text{ sondern } (PO_8), 3\,Ag.$$

Die Salze entständen aus den Säuren nach dieser Theorie auf die Weise, dass ihr Wasserstoff durch Metalle ersetzt würde, und es wären mehrbasische Säuren solche, die mehr als ein Aequivalent durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthielten; saure Salze diejenigen, in denen nur ein Theil des basischen Wasserstoffs durch Metalle wirklich vertreten wäre.

Es ist hier nicht der Ort, näher auf diese Ansichten einzugehen, aber es muss hervorgehoben werden, dass sie in den im Gebiete der organischen Chemie gegebenen Verhältnissen eine nicht unbedeutende Stütze finden. Bei dieser Anschauung handelt es sich übrigens, wie bereits bei Gelegenheit der Säuren erwähnt wurde, nicht um die Bestandtheile der Salze und ihre Gewichtsverhältnisse, sondern nur um eine Anschauung über die Art und Weise der Gruppirung derselben, wie man sich dieselben in den Salzen angeordnet denkt.

In ähnlicher Weise lässt sich auch die Constitution der Sulfosalze betrachten.

Geschichtliches. In den ältesten Zeiten verstand man unter dem Namen Salz jeden in Wasser löslichen Körper. Mit der richtigen Erkenntniss des Sauerstoffs und seiner Verbindungen erst entwickelte sich eine mehr wissenschaftliche Theorie der Salze.

Geschichtliches.

Eintheilung der Metalle.

Wir theilen die Metalle in zwei grössere Gruppen und diese in mehrere Unterabtheilungen ein, und zwar in nachstehender Weise:

Eintheilung der Metalle.

Digitized by Google

I. Leichte Metalle, mit den Unterabtheilungen:
   1. Metalle der Alkalien;
   2. Metalle der alkalischen Erden;
   3. Metalle der eigentlichen Erden.

II. Schwere Metalle, mit den Unterabtheilungen:
   1. unedle Metalle;
   2. edle Metalle;
   3. elektronegative Metalle.

Wir werden nun nach diesem Eintheilungsprincipe die wichtigeren Metalle und ihre Verbindungen der Reihe nach beschreiben, uns aber bei der Beschreibung der Salze möglichst kurz fassen, und nur diejenigen hervorheben, welche irgend ein praktisches Interesse darbieten.

Digitized by Google

Beschreibung der einzelnen Metalle und ihrer Verbindungen.

A. Leichte Metalle.

I. Metalle der Alkalien.

Kalium, K. Natrium, Na. Lithium, Li.

Allgemeiner Charakter. Von ausgezeichnetem Metallglanz; bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz, oder doch jedenfalls sehr weich, in der Kälte hart und spröde. Sie schmelzen zum Theil unter 100° C. und verflüchtigen sich in der Rothglühhitze (Kalium und Natrium), zum Theil aber schmelzen sie erst über 100° C. und sind nicht flüchtig (Lithium). Sie sind leichter als Wasser, oxydiren sich an der Luft sehr leicht bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur, und zersetzen schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser unter Wasserstoffgasentwickelung.

Allgemeiner Charakter der Alkalimetalle.

Die Oxyde dieser Metalle heissen Alkalien. Sie sind die stärksten Salzbasen, und verbinden sich mit Wasser zu den Hydraten der Alkalien, welche auch caustische Alkalien genannt werden. Diese haben einen ätzenden, laugenhaften Geschmack, zerstören die Haut und alle organischen Gewebe: wirken caustisch, und sind in Wasser leicht löslich. Ihre Lösungen färben geröthete Lackmustinctur blau, den Farbstoff der Veilchen und Rosen grün, jenen der Curcumawurzel braun (alkalische Reaction). Die Hydrate der Alkalien sind leicht schmelzbar, verflüchtigen sich aber auch in sehr hohen Temperaturen nicht, und verlieren beim Erhitzen auch nicht ihr Hydratwasser. Sie ziehen aus der Luft Wasser und Kohlensäure an.

Die Oxyde der Alkalimetalle heissen Alkalien. Die Oxydhydrate caustische Alkalien.

Ihre Salze sind grösstentheils in Wasser löslich.

Digitized by Google

Kalium.

Symb. K. Aeq. = 39. Specif. Gewicht 0,865.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Silberweisses, stark glänzendes Metall, bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz, in der Kälte spröde, bei + 55° C. zu einer Flüssigkeit schmelzend, in der Rothglühhitze verdampfend und ein grünes Gas bildend. Das Kalium ist sonach bei Rothglühhitze destillirbar.

Die Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoff ist so gross, dass es sich damit schon bei gewöhnlicher Temperatur verbindet; daher kommt es, dass es an der Luft sogleich anläuft, indem es sich dabei nämlich zu Kaliumoxyd oxydirt. An der Luft erhitzt, entzündet es sich, und verbrennt mit violetter Flamme. Auf Wasser geworfen, entzündet es sich ebenfalls augenblicklich, und verbrennt mit Flamme. Diese Erscheinung beruht darauf, dass es sich mit dem Sauerstoff des Wassers unter sehr starker Erhitzung vereinigt und den Wasserstoff des Wassers in Freiheit setzt; die bei diesem Vorgange entwickelte Hitze aber ist so gross, dass der Wasserstoff sich entzündet und mit einer Flamme brennt, die durch das in der Flamme verdampfende und verbrennende Kalium violett gefärbt erscheint. Das gebildete Kaliumoxyd löst sich in dem Wasser, mit welchem der Versuch angestellt wurde, auf. Das Kalium zersetzt daher das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Heftigkeit.

Ausserdem entzieht das Kalium in höherer Temperatur vermöge seiner eminenten Verwandtschaft zum Sauerstoff den meisten Oxyden ihren Sauerstoff, wobei nicht selten ebenfalls Feuererscheinung stattfindet. Es ist daher das Kalium eines der kräftigsten Reductionsmittel, die wir besitzen. So entzieht es, wie wir gesehen haben, der Borsäure, der Kieselsäure, der Kohlensäure den Sauerstoff; so verbrennt es ferner auf Kosten ihres Sauerstoffs in vielen sauerstoffhaltigen Gasarten, so z. B. im Kohlensäure-, im Stickoxydgase.

So gross aber auch die Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoffe ist, so wird doch das Kaliumoxyd selbst in sehr hoher Hitze von gewissen Substanzen reducirt, so z. B. durch Eisen in der Weissglühhitze, und bei derselben Temperatur auch durch Kohle. Während also bei Rothglühhitze das Kalium der Kohlensäure ihren Sauerstoff unter Abscheidung von Kohle entzieht, findet bei Weissglühhitze das Umgekehrte statt; es wird nämlich dann das Kaliumoxyd zu Kalium unter Bildung von Oxyden des Kohlenstoffs reducirt.

Auch zu anderen Elementen hat das Kalium grosse Verwandtschaft, so zu den Salzbildnern, dem Schwefel und Phosphor.

Wegen seiner leichten Veränderlichkeit kann das Kalium nicht an

der Luft oder in lufthaltenden Gefässen aufbewahrt werden; man bewahrt es gewöhnlich unter Steinöl: einer sauerstofffreien Flüssigkeit, auf, deren Bestandtheile Kohlenstoff und Wasserstoff sind.

Vorkommen. Das Kalium findet sich als solches nicht in der Natur, und kann nur durch Reduction des Kaliumoxydes erhalten werden. Vorkommen.

Darstellung. Es gibt drei Methoden der Darstellung des Kaliums. Man erhält es nämlich: Darstellung.

1. Durch Zersetzung von Kaliumoxyd mittelst des elektrischen Stromes. Das Kaliumoxyd zerfällt dabei in Kalium, welches sich am negativen, und Sauerstoff, welcher sich am positiven Pole ausscheidet.

2. Durch Zersetzung des Kaliumoxyds mittelst metallischen Eisens in der Weissglühhitze. Die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Eisen überwiegt bei dieser hohen Temperatur jene zum Kalium; letzteres wird daher reducirt und entweicht gasförmig. Da diese Operation in einem Destillationsapparate ausgeführt wird, so verdichtet sich das Kalium in der mit Steinöl gefüllten Vorlage. Das Eisenoxyd bleibt in der Retorte zurück.

3. Durch Destillation eines Gemenges von kohlensaurem Kaliumoxyd und Kohle in der Weissglühhitze aus einer eisernen Retorte. In diesem Falle wirkt die Kohle als Reductionsmittel und es wird auf Kosten des Sauerstoffs des Kaliumoxydes die Kohle oxydirt.

Geschichtliches. Das Kalium wurde 1807 von H. Davy entdeckt, und damit der Anstoss zur Entdeckung verschiedener anderer Metalle und zur Erkentnniss der Zusammengesetztheit mehrerer bis dahin für einfach gehaltener Körper gegeben. Davy gewann das Kalium aus dem bis dahin für einen einfachen Körper gehaltenen Kaliumoxyd (Kali) mit Hülfe einer starken Volta'schen Säule. Geschichtliches.

Verbindungen des Kaliums.

Kalium und Sauerstoff.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Kalium in zwei Verhältnissen. Diese sind. Verbindungen des Kaliums.

	Kalium		Sauerstoff
KO = Kaliumoxyd . . .	39	:	8
KO_3 = Kaliumsuperoxyd. .	39	:	24.

Wir werden nur ersteres, das Kaliumoxyd, in den Kreis näherer Betrachtung ziehen. Letzteres, ein gelber Körper, bildet sich bei der Verbrennung von Kalium in trockenem Sauerstoffgase; mit Wasser behandelt setzt es sich unter Sauerstoffentwickelung in Kaliumoxydhydrat um.

Digitized by Google

Kaliumoxyd: KO.

Syn. Kali.

Kali.

Grauweisser, fester, spröder Körper von muschligem Bruche. Etwas über der Rothglühhitze schmelzend, sehr schwer verflüchtigbar. Mit Wasser verbindet es sich unter Feuererscheinung zu Kaliumoxydhydrat. Das Kaliumoxyd ist die stärkste aller bekannten Salzbasen, und verbindet sich mit Sauerstoffsäuren zu den Kaliumoxydsalzen, welche auch Kalisalze genannt werden.

Das Kaliumoxyd ist nur sehr schwierig rein zu erhalten. Am leichtesten gewinnt man es noch durch Zusammenschmelzen von Kaliumoxydhydrat mit ebenso viel Kalium, als schon darin enthalten ist. Der Wasserstoff des Wassers wird frei und der Sauerstoff desselben vereinigt sich mit dem Kalium:

$$KO,HO + K = 2\,KO + H.$$

Verbindungen des Kaliumoxyds mit Wasser.

Kaliumoxydhydrat: KO,HO.

Syn. Kalihydrat. Aetzkali. Aetzstein. *Lapis causticus.*

Kalihydrat.

Weisser, harter, undurchsichtiger Körper von krystallinischem Bruche, in dunkler Rothglühhitze schmelzend und dann, wie Oel, in eine farblose Flüssigkeit verwandelt, fliessend, in den stärksten Hitzegraden sich ohne Zersetzung verflüchtigend.

Das Kalihydrat zerfliesst an der Luft, indem es aus selber Wasser anzieht, in welchem es sich löst; es zieht ferner aus der Luft auch Kohlensäure an, mit der es sich zu kohlensaurem Kaliumoxyd verbindet. In Wasser löst es sich leicht und unter starker Erhitzung auf; die wässrige Lösung führt den Namen Kalilauge, oder *Liquor Kali caustici.* Auch in Weingeist ist es löslich. Seine Auflösung greift Glas und Thongeschirre an, schmeckt höchst ätzend, und wirkt zerstörend auf alle thierischen und viele pflanzlichen Substanzen ein. Es ist daher ein sehr kräftiges Aetzmittel und wird in der Chirurgie zum Aetzen angewandt. Behufs dieser Anwendung wird es in Stangenform gebracht, indem man es schmilzt und im geschmolzenen Zustande in eine Form von Bronze giesst, aus der es nach dem Erkalten in Gestalt von federkieldicken Stäbchen entfernt werden kann. In dieser Gestalt führt es den Namen *Kali causticum fusum*, oder *Lapis causticus.*

Kalilauge. Liquor. Kali caustici.

Das Kaliumoxydhydrat, mit Säuren zusammengebracht, zersetzt sich stets in der Art, dass das Wasser frei wird, während sich das Kaliumoxyd mit der Säure zu einem Kalisalze vereinigt. Kalihydrat z. B. und Schwefelsäure geben schwefelsaures Kali und Wasser:

$$KO,HO + SO_3,HO = KO,SO_3 + 2\,HO.$$

Das Kaliumoxydhydrat setzt sich ferner, da das Kaliumoxyd die stärkste Salzbasis ist, mit den Salzen aller übrigen Basen in der Weise um, dass es sich mit den Säuren derselben verbindet, und die Basen ausgeschieden werden. Die sich ausscheidende Basis nimmt dabei häufig das aus dem Kalihydrat freiwerdende Wasser auf. So gibt eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, mit Kalihydrat vermischt, schwefelsaures Kaliumoxyd und Kupferoxydhydrat:

$$CuO,SO_3 + KO,HO = KO,SO_3 + CuO,HO.$$

Die Auflösungen des Kalihydrats zeigen auch in sehr verdünntem Zustande noch stark basische, oder, wie man es auch nennt, alkalische Reaction, d. h. sie bläuen durch Säuren geröthetes Lackmuspapier, und bräunen den gelben Farbstoff der Curcuma.

Vorkommen. Weder das Kaliumoxyd, noch das Kaliumoxydhydrat kommen in der Natur als solche vor. Vorkommen.

Darstellung. Man gewinnt das Kalihydrat aus dem kohlensauren Kaliumoxyd, indem man dieses, in Wasser gelöst, durch Calciumoxydhydrat bei Kochhitze zersetzt. Der dabei stattfindende Vorgang ist einfach der, dass die Kohlensäure des Kaliumoxydes sich mit dem Calciumoxyd zu kohlensaurem Calciumoxyd oder kohlensaurem Kalk vereinigt, der als in Wasser unlöslich zu Boden fällt, während das Kaliumoxyd, mit dem Hydratwasser des Calciumoxydes vereinigt, gelöst bleibt: Darstellung.

$$KO,CO_2 + CaO,HO = CaO,CO_2 + KO,HO.$$

Man verfährt bei dieser Darstellung in nachstehender Weise: 1 Thl. kohlensaures Kali, in 10 Thln. Wasser gelöst, wird in einem eisernen oder silbernen Kessel zum Kochen erhitzt, und nun so lange in kleinen Parthien gelöschter Kalk (Calciumoxydhydrat) eingetragen, bis die Zersetzung vollendet ist. Die durch Absetzenlassen geklärte Auflösung des Kalihydrats: Kalilauge, wird mittelst eines Hebers abgezogen, in einem blanken silbernen oder eisernen Kessel rasch bis zur Trockne verdampft, und der Rückstand in einem Silbertiegel bei Glühhitze geschmolzen (*Kali causticum fusum*).

Verbindungen des Kaliumoxyds mit Säuren.

Kalisalze.

Kalisalze.

Alle Kalisalze sind in schwacher Glühhitze nichtflüchtig, sie lösen sich fast alle leicht in Wasser und sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist. Die meisten sind krystallisirbar. Der Weingeist- und Löthrohrflamme ertheilen sie eine charakteristische violette Farbe. Mehrere von ihnen finden sich im Pflanzen- und Thierreiche, und bleiben nach Verkohlung der organischen Substanz in der sogenannten Asche zurück. Namentlich die Asche der Landpflanzen ist reich an gewissen Kalisalzen. Allgemeiner Charakter derselben.

Die wichtigeren Kalisalze sind folgende:

Kohlensaures Kali.

Das Kaliumoxyd bildet mit der Kohlensäure zwei Salze, das neutrale und das saure kohlensaure Kali.

Neutrales kohlensaures Kali: KO,CO_2.

Neutrales kohlensaures Kali.

Dasselbe stellt eine weisse, an der Luft rasch zerfliessende, nur schwierig krystallisirbare, laugenhaft schmeckende und stark alkalisch reagirende Masse dar, die in Wasser in allen Verhältnissen löslich ist und in starker Glühhitze schmilzt. Aus einer heiss bereiteten concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, welche 20 Procent Wasser enthalten und nach der Formel $KO,CO_2 + 2$ Aq. zusammengesetzt sind.

Pottasche.

Durch verschiedene andere Salze verunreinigtes kohlensaures Kali ist die sogenannte Pottasche, welche gewöhnlich etwas bläulich oder grünlich gefärbt ist.

Die Pottasche ist eine in den Gewerben, so namentlich in der Glas- und Seifenfabrikation, in grossen Quantitäten gebrauchte Substanz, welche aus der Holzasche dargestellt wird. Die Holzasche, und die Asche auch anderer Pflanzenorgane, ist ein Gemenge verschiedener in Wasser theils löslicher, theils unlöslicher Salze. Von den löslichen macht das kohlensaure Kali den Hauptbestandtheil aus. Wird die Asche mit Wasser ausgelaugt, und die Lösung zur Trockne eingedampft, so bleibt als Rückstand eine Salzmasse, welche die sogenannte rohe Pottasche darstellt. Sie besteht, wie bereits oben bemerkt, im Wesentlichen aus kohlensaurem Kali, enthält aber auch noch andere Salze, so namentlich schwefelsaures Kali, Chlorkalium und Natronsalze, nebst unverbrannten organischen Materien und geringen Mengen von kieselsaurem Kali. Die rohe Pottasche wird gewöhnlich geglüht (calcinirt) und so in den Handel gebracht.

Aus der Pottasche erhält man ein ziemlich reines kohlensaures Kali durch Auflösen derselben in wenig Wasser, wobei die schwerer löslichen Salze zum Theil schon ungelöst zurückbleiben, und Eindampfen der Lösung, bis alle fremden (sämmtlich schwerer löslichen) Salze auskrystallisirt sind. Durch Eindampfen der Mutterlauge bis zur Trockne erhält man dann die gereinigte Pottasche.

Gereinigte Pottasche.

Kohlensaures Kali erhält man ferner durch Glühen von Weinstein, dem Kalisalz einer organischen Säure: der Weinsäure, welches durch Glühen in kohlensaures Kali übergeht. Auch durch directe Einwirkung von Kohlensäuregas auf Kalihydrat erhält man kohlensaures Kali, indem, wie bereits oben bemerkt wurde, das Kalihydrat die Kohlensäure selbst aus der Luft sehr begierig anzieht. In der That wenden wir, diese Verhältnisse benutzend, wenn es sich darum handelt, Kohlensäuregas aus einem

Digitized by Google

Gasgemenge zu entfernen, oder Kohlensäure überhaupt zu absorbiren, stets Kalihydrat an, wie bereits weiter oben (S. 281) des Näheren auseinandergesetzt wurde.

Das kohlensaure Kali findet eine ausgedehnte praktische Anwendung, namentlich auch in der Medicin unter dem Namen *Kali carbonicum purum*, ferner zur Darstellung vieler chemischer und pharmaceutischer Präparate, zur Bereitung der Seifensiederlauge (unreine Kalilauge) und unter Anderem auch in der Glasfabrikation.

Saures kohlensaures Kali: $KO,CO_2 + CO_2,HO$,

Saures kohlensaures Kali

Bildet ziemlich grosse, durchsichtige, farblose, nicht zerfliessliche Krystalle des monoklinometrischen Systems. Löst sich in etwa 4 Thln. kalten Wassers, reagirt schwach alkalisch, und wird beim Kochen seiner Lösung in neutrales Salz verwandelt. Die Krystalle des Salzes erhitzt verlieren ihr Wasser und 1 Aeq. Kohlensäure, und verwandeln sich in neutrales kohlensaures Kali.

Das Salz führt auch den Namen zweifach kohlensaures Kali (*Kali bicarbonicum*).

findet zu Saturationen Anwendung.

Es wird erhalten durch Einwirkung von Kohlensäuregas auf neutrales kohlensaures Kali, und findet in der Medicin zu den sogenannten Saturationen Anwendung.

Schwefelsaures Kali.

Schwefelsaures Kali.

Auch mit Schwefelsäure verbindet sich das Kaliumoxyd in zwei Verhältnissen. Wir kennen nämlich ein neutrales und ein saures schwefelsaures Kali.

Neutrales schwefelsaures Kali: KO,SO_3,

Neutrales schwefelsaures Kali.

Krystallisirt in harten, farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen Säulen, besitzt einen bitterlich-salzigen Geschmack, und schmilzt in der Rothglühhitze ohne Zersetzung. In Wasser ist dieses Salz ziemlich schwierig löslich, in Weingeist ganz unlöslich.

Dieses Salz ist ein Bestandtheil der Holzasche, und findet sich überhaupt als Bestandtheil vieler Pflanzen; im Thierreiche dagegen findet es sich nur im Harn in erwähnenswerther Menge, im Blute sind jedoch ebenfalls geringe Mengen davon enthalten. Das schwefelsaure Kali erhält man bei der Reinigung der Pottasche als Nebenproduct, ferner durch Sättigen von kohlensaurem Kali mit Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation.

Es findet eine sehr beschränkte Anwendung in der Medicin (*Kali sulfuricum purum*).

Digitized by Google

Saures schwefelsaures Kali: $KO,SO_3 + HO,SO_3$.

Saures schwefelsaures Kali.

Monoklinometrische, farblose, sauer schmeckende, in Wasser leicht lösliche und leicht schmelzbare Krystalle. Beim Erhitzen verlieren sie Wasser und Schwefelsäure und verwandeln sich in neutrales schwefelsaures Kali.

Das saure schwefelsaure Kali erhält man als Nebenproduct bei der Bereitung des Salpetersäurehydrats, oder durch Zusammenschmelzen des neutralen Salzes mit seinem halben Gewicht Schwefelsäure.

Salpetersaures Kali.

Syn. Salpeter. *Nitrum depuratum.* KO,NO_5.

Salpetersaures Kali.

Das salpetersaure Kali oder der Salpeter bildet farblose, durchsichtige, säulenförmige, gestreifte, inwendig nicht selten hohle Krystalle des rhombischen Systems, von kühlendem, scharf salzigem Geschmack. Bis auf 350° C. erhitzt, schmilzt der Salpeter zu einem dünnflüssigen Liquidum, noch stärker erhitzt zersetzt er sich, indem Sauerstoff entweicht und salpetrigsaures Kali zurückbleibt. In noch höherer Temperatur zersetzt sich auch dieses, indem Sauerstoff und Stickstoff entweichen, und im Rückstande nur noch Kaliumoxyd enthalten ist. Der Salpeter ist in Wasser ziemlich leicht löslich, und seine Löslichkeit nimmt mit der Temperatur bedeutend zu. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 13 Thle. Salpeter auf, 100 Thle. Wasser aber von 97° C. 236 Thle.

Der Salpeter ist, wie alle salpetersauren Salze (vgl. S. 131), ein sehr kräftiges Oxydationsmittel, und veranlasst in höherer Temperatur die Oxydation von brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, Phosphor, Eisen, Zink u. a. m. unter lebhafter Licht- und Wärmeentwickelung. Gemenge von Salpeter und Kohle, oder von Schwefel und Salpeter, oder endlich von Schwefel, Kohle und Salpeter verpuffen in der Hitze mit grosser Heftigkeit; Salpeter auf glühende Kohlen geworfen, bewirkt ihre Verbrennung unter lebhaftem Funkensprühen.

Der Salpeter findet sich in der Natur in heissen Ländern, namentlich in Aegypten und Ostindien, nach der Regenzeit in ziemlicher Menge an gewissen Stellen des Erdbodens ausgewittert. Der durch Auslaugen der Erde und Abdampfen der Salzlauge gewonnene Salpeter ist noch nicht rein, und wird als indischer Rohsalpeter in den Handel gebracht. Ein grosser Theil des Salpeters wird aber künstlich im Grossen durch Nachahmung derjenigen Bedingungen gewonnen, auf welchen wahrscheinlich die Bildung des natürlichen Salpeters beruht. Die Bildung des natürlich vorkommenden Salpeters scheint nämlich darauf zu beruhen, dass in der Erde vorhandene thierische stickstoffhaltige faulende oder verwesende Stoffe unter dem Einflusse des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft durch Oxydation des in ihnen enthaltenen Stickstoffs Salpeter-

Indischer Rohsalpeter.

säure liefern, die mit den in der Erde ebenfalls enthaltenen Basen, namentlich Kali und Kalk, zu salpetersauren Salzen sich vereinigt. Man gewinnt nun in den sogenannten Salpeterplantagen in ganz ähnlicher Weise künstlich Salpeter, indem man stickstoffhaltige thierische faulende und verwesende Stoffe, Harn, Mist, Jauche und thierische Abfälle aller Art, mit kali- und kalkhaltiger Erde, oder auch wohl kohlensauren Salzen: natürlichem kohlensaurem Kalk oder kohlensaurer Bittererde, auch wohl mit Holzasche, oder kalihaltigen Gebirgsarten, z. B. verwittertem Feldspath, versetzt, Jahre lang der Einwirkung der Luft aussetzt, und zwar in einer Weise, die den Zutritt der Luft möglichst begünstigt. Dies geschieht durch mauer- und terrassenförmiges Aufschichten der Salpetererde: des oben erwähnten Gemenges, wobei diese Mauern dem herrschenden Winde zugekehrt sind. Aus der Salpetererde werden nach jahrelanger Einwirkung der atmosphärischen Luft die salpetersauren Salze durch Wasser ausgelaugt, und nun daraus Salpeter dargestellt. Sind, wie dies gewöhnlich der Fall ist, die ausgelaugten Salze ein Gemenge von salpetersaurem Kali, salpetersaurem Kalk und salpetersaurer Bittererde, so versetzt man die Lösung der Salze mit Holzasche, wobei das Kali der Holzasche den Kalk und die Bittererde aus ihrer Verbindung mit Salpetersäure ausscheidet, indem der salpetersaure Kalk und die salpetersaure Bittererde als kohlensaure Salze abgeschieden werden:

Künstliche Darstellung des Salpeters in den Salpeterplantagen.

$$Ca\,O, N\,O_5 + K\,O, C\,O_2 = Ca\,O, C\,O_2 + K\,O, N\,O_5.$$

Aus den Laugen wird durch Abdampfen zuerst ein roher, brauner Salpeter, und daraus durch Umkrystallisiren der gereinigte gewonnen. Auch aus dem Bewurf alter Gebäude, aus dem sogenannten Mauerfrass der Viehställe, endlich aus eigens mit kalkhaltiger Erde versetztem Lehmpflaster der Vieh- und Schafställe lässt sich Salpeter gewinnen. Direct erhält man das salpetersaure Kali durch Sättigen von Kalihydrat oder kohlensaurem Kali mit reiner Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation.

Der Salpeter findet Anwendung als Arzneimittel (*Kali nitricum depuratum*), bei der fabrikmässigen Gewinnung der Schwefelsäure, bei der Darstellung der Salpetersäure, als Oxydationsmittel und als Bestandtheil von Feuerwerkssätzen. Seine Hauptanwendung aber findet er zur Fabrikation des Schiesspulvers. Das Schiesspulver ist ein Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle, und zwar in Gewichtsverhältnissen, die zwar bei den verschiedenen Pulverarten (Militairpulver, Jagdpulver, Kanonenpulver etc.) einige Schwankungen zeigen, aber durchschnittlich folgende oder nahezu folgende sind: Salpeter 75 Proc., Schwefel 12 Proc. und Kohle 13 Proc. Dieses Gewichtsverhältniss entspricht sehr nahe 1 Aeq. Salpeter auf 1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Kohle. Die grosse Wirkung des Pulvers beruht darauf, dass es in Berührung mit einem glühenden Körper sich sogleich entzündet, und dass bei seiner Verbrennung ein sehr beträchtliches Volumen von Gasen gebildet wird, die, im Momente ihrer Entstehung stark erhitzt, mit grosser Kraft sich auszudehnen streben;

Schiesspulver.

Theorie seiner Wirkung.

Digitized by Google

geschieht die Verbrennung des Pulvers z. B. in einem Flinten- oder Kanonenlaufe, so werden durch den Druck der sich gewaltsam ausdehnenden Gase die Projectile mit grosser Kraft aus dem Rohre getrieben. Die bei dem Verpuffen des Schiesspulvers stattfindende Zersetzung könnte nach folgender Formelgleichung vor sich gehen:

$$KONO_5 + S + 3C = KS + N + 3CO_2;$$

es würden sonach durch die Verbrennung des Schiesspulvers 1 Aeq. Stickgas und 3 Aeq. Kohlensäuregas gebildet, während im Rückstande Schwefelkalium bliebe. In Wahrheit ist aber der Vorgang ein viel complicirterer. Das Schiesspulver gibt nämlich beim Abbrennen ein Gemenge von Stickstoff-, Kohlensäure-, Kohlenoxyd, Wasserstoff-, Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffgas, während schwefelsaures, schwefligsaures, kohlensaures und salpetersaures Kali, Schwefelkalium, Schwefelcyankalium, Kohle, Schwefel und kohlensaures Ammoniak im Rückstande bleiben (Beschlag öfter gebrauchter Gewehre).

Knallpulver.

Ein Gemenge von 3 Thln. Salpeter, 2 Thln. vollkommen trockenem kohlensaurem Kali und 1 Thl. Schwefel bildet das sogenannte Knallpulver, welches, in einem eisernen Löffel erhitzt, zuerst schmilzt und dann mit heftigem Knalle explodirt.

Chlorsaures Kali: KO, ClO_5,

Chlorsaures Kali

bildet gewöhnlich weisse, perlmutterglänzende Krystallblättchen des monoklinometrischen Systems, besitzt einen kühlenden, salpeterähnlichen Geschmack, schmilzt bei gelinder Hitze ohne Zersetzung, wird aber bei stärkerer Hitze zersetzt, indem es allmählich allen Sauerstoff abgibt und sich in Chlorkalium verwandelt:

$$KO, ClO_5 = KCl + 6O.$$

Auf dieser Zersetzung beruht eine vortheilhafte Darstellung des Sauerstoffgases (s. dieses).

explodirt mit brennbaren und organischen Substanzen.

Das chlorsaure Kali ist in Wasser löslich, in warmem Wasser aber viel leichter wie in kaltem. Es ist ein noch kräftigeres Oxydationsmittel wie der Salpeter, und detonirt nicht nur allein mit grosser Gewalt beim Erhitzen mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, organische Substanzen etc., sondern es explodiren derartige Gemenge häufig schon bei blossem Stosse oder Schlag. Es wurde diese Eigenschaft der chlorsauren Salze bereits bei der Chlorsäure (S. 207.) ausführlich erörtert und durch Experimente veranschaulicht.

Feuerwerksmischungen, in welchen man statt des Salpeters chlorsaures Kali anwendet, explodiren mit grösserer Lebhaftigkeit und bei geringerer Veranlassung. Ein Schiesspulver, zu dessen Bereitung man statt des Salpeters chlorsaures Kali anwendet, zersprengt die Geschützrohre sehr leicht. Das chlorsaure Kali ist demnach ein nur mit grosser Vorsicht zu handhabender Körper. Beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Salz zersetzt, indem Unterchlorsäure entweicht,

Digitized by Google

während überchlorsaures und zweifach schwefelsaures Kali im Rückstande bleiben. Hierbei finden ebenfalls leicht Explosionen statt, indem die Unterchlorsäure sich in wenig erhöhter Temperatur unter Explosion zersetzt.

Das chlorsaure Kali findet sich in der Natur nicht. Man erhält es, indem man Chlorgas in heisse Auflösungen von Kalihydrat leitet. 6 Aeq. KO setzen sich dabei mit 6 Aeq. Cl. in der Weise um, dass 5 Aeq. Chlorkalium und 1 Aeq. chlorsaures Kali gebildet werden, welch letzteres Salz sich beim Erkalten der Flüssigkeit in Krystallen abscheidet. Nachstehende Formelgleichung erläutert den Vorgang:

$$6\ KO, HO + 6\ Cl = 5\ KCl + KO, ClO_5 + 6\ HO.$$

Unterchlorigsaures Kali: KO,ClO,

Unterchlorigsaures Kali.

bis jetzt nur in Lösung bekannt, in welcher es energisch bleichende Wirkungen äussert und unter dem Namen *Eau de Javelle* in den Handel kommt.

Eau de Javelle.

Wird erhalten durch Einleiten von Chlorgas in eine verdünnte kalte Lösung von kohlensaurem Kali, wobei Chlorkalium und unterchlorigsaures Kali gebildet werden:

$$2\ KO + 2\ Cl = KCl + KO, ClO.$$

Phosphorsaures Kali.

Der Verbindungen der Phosphorsäure mit Kali sind mehrere. Die wichtigeren dieser Verbindungen sind die der dreibasischen Phosphorsäure, nämlich die Salze:

Phosphorsaures Kali.

$$3\ KO, PO_5 \quad \text{oder} \quad PO_5 \left\{ \begin{matrix} KO \\ KO \\ KO \end{matrix} \right.$$

$$2\ KO, HO.PO_5 \quad \text{oder} \quad PO_5 \left\{ \begin{matrix} KO \\ KO \\ HO \end{matrix} \right.$$

$$KO, 2\ HO.PO_5 \quad \text{oder} \quad PO_5 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \\ KO \end{matrix} \right.$$

Das Kalisalz der zweibasischen oder Pyrophosphorsäure hat die Formel $2\ KO, PO_5$ und jenes der einbasischen oder Metaphosphorsäure die Formel KO, PO_5 (vergl. über die verschiedenen Phosphorsäuren S. 239).

Das Salz: $3\ KO, PO_5$, entsteht durch Glühen von Phosphorsäure mit überschüssigem kohlensaurem Kali. Bildet kleine weisse Krystalle oder eine weisse Masse, welche in gelinder Glühhitze zu einem klaren Glase schmilzt, welches beim Erkalten wieder undurchsichtig wird.

Digitized by Google

Das Salz: $KO, 2HO.PO_5$ erhält man, indem man kohlensaures Kali so lange mit Phosphorsäure versetzt, bis die Flüssigkeit sauer reagirt, und abdampft. Bildet grosse, wohl ausgebildete Krystalle von saurem Geschmack und stark saurer Reaction. Dieses Salz ist in Wasser viel leichter löslich, wie obiges.

Phosphorsaures Kali ist Bestandtheil des thierischen Organismus.

Drei-, zwei- und einbasisches phosphorsaures Kali finden sich im Thierorganismus als Bestandtheil des Blutes, des Fleisches und der Drüsensäfte. In den Muskeln findet sich davon mehr wie im Blute, und im Blute viel mehr in den Blutzellen wie im Blutserum.

Kieselsaures Kali.

Kieselsaures Kali.

Die Kieselsäure scheint sich mit Kali in mehreren Verhältnissen verbinden zu können, allein es gelingt nicht, eine dieser Verbindungen krystallisirt zu erhalten, so dass die Formel derselben noch nicht genau festgestellt ist. Man erhält sie durch Auflösen von gallertiger Kieselsäure in Kalihydrat, oder durch Zusammenschmelzen von krystallisirter Kieselsäure (Quarz, Bergkrystall) und kohlensaurem Kali. Durch Zusammenschmelzen von 50 Thln. kohlensaurem Kali und 11 Thln. Kieselsäure erhält man eine Verbindung, welche nach der Formel $3\,KO, 2\,SiO_3$ zusammengesetzt zu sein scheint. Das sogenannte Wasserglas, welches man durch Schmelzen von Quarzsand mit kohlensaurem Kali erhält, ein farbloses Glas, welches beim Kochen mit Wasser sich löst, ist ebenfalls eine Verbindung der Kieselsäure mit dem Kali. Die Auflösung des Wasserglases auf Holz oder Papier gestrichen, trocknet zu einem glasartigen Firniss ein, welcher diese Gegenstände weniger leicht feuerfangend macht. Man wendet daher das Wasserglas an, um Holzwerk, Bedachungen, Tapeten, Theaterrequisiten, Coulissen u. dgl. vor Feuersgefahr zu schützen.

Wasserglas und seine Anwendung.

Kieselsaures Kali ist ferner ein Bestandtheil vieler Mineralien, so des Feldspaths und mancher Glassorten, die namentlich diesem Bestandtheile ihre Schwerschmelzbarkeit verdanken, so unter Anderem des böhmischen Glases.

Verbindungen des Kaliums mit den Salzbildnern.

Haloidsalze des Kaliums.

Es werden darunter die Verbindungen des Kaliums mit Chlor, Brom, Jod und Fluor verstanden. Ihr Charakter ist im Allgemeinen der der Chlor-, Brom-, Jod- und Fluormetalle überhaupt. Sie sind alle in Wasser löslich, krystallisirbar, und besitzen einen scharf salzigen Geschmack. Sie schmelzen in der Glühhitze und verflüchtigen sich in noch höherer Temperatur. Sie krystallisiren im regulären System.

Digitized by Google

Chlorkalium: KCl.

Chlorkalium

Krystallisirt in farblosen durchsichtigen Würfeln, schmeckt wie Kochsalz, ist in Wasser leicht löslich und verknistert beim Erwärmen.

Bildet sich bei der Verbrennung von Kalium in Chlorgas, durch Sättigen von kohlensaurem Kali mit Chlorwasserstoff, und durch längeres Erhitzen von chlorsaurem Kali.

ist ein Bestandtheil des thierischen Organismus.

Es ist ein Bestandtheil des Meerwassers, der Salzsoolen, der Asche der Pflanzen und der thierischen Flüssigkeiten und Gewebe.

Bromkalium: KBr.

Bromkalium.

Krystallisirt in farblosen luftbeständigen Würfeln und ist überhaupt dem Chlorkalium in allen Stücken sehr ähnlich. Durch Chlorgas wird daraus das Brom ausgeschieden, mit Braunstein und Schwefelsäure liefert es ebenfalls freies Brom, mit Schwefelsäure allein Bromwasserstoffsäure.

Wird direct durch Verbrennung des Kaliums in Bromdampf, welche mit Explosion vor sich geht, und indirect auf ähnliche Weise wie das Chlorkalium gewonnen.

Geringe Mengen davon finden sich im Meerwasser, den Salzsoolen und einigen Mineralquellen. Namentlich die Kreuznacher Soole und die Adelheidsquelle in Oberbaiern sind ziemlich reich an Brommetallen.

Jodkalium: KJ.

Jodkalium.

Das Jodkalium krystallisirt in farblosen Würfeln, die theils klar, theils weiss und undurchsichtig sind, schmeckt stechend salzig und ist in Wasser und Weingeist löslich. In seinem übrigen Verhalten bietet es vollkommene Analogie mit dem Chlor- und Bromkalium dar. Durch Chlor, Brom, und Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält, und durch activen Sauerstoff wird daraus das Jod abgeschieden. Aus letzterem Grunde wendet man Papierstreifen, die mit Stärkekleister bestrichen sind, in welchem Jodkalium aufgelöst ist (sogenannter Jodkaliumstärkekleister), als empfindliches Reagens auf activen Sauerstoff an. Derartige Papierstreifen, in ozonisirte Luft oder activen Sauerstoff gebracht, färben sich blau, indem das freiwerdende Jod sich mit der Stärke zu blauer Jodstärke vereinigt (Ozonometer).

Ozonometer.

Es gibt mehrere Methoden der Gewinnung des Jodkaliums. Die bei der Darstellung dieser Verbindung am häufigsten angewandte besteht darin, Jod bis zur Sättigung in Kalihydratlösung aufzulösen, wobei sich Jodkalium und jodsaures Kali bilden: ($6\,KO + 6\,J = 5\,KJ + KO, JO_5$). Zur Verwandlung des jodsauren Kalis in Jodkalium wird der Lösung Holzkohle oder Kienruss zugemischt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand gelinde geglüht. Der Rückstand mit Wasser behandelt,

Digitized by Google

nimmt das Jodkalium auf, welches durch Krystallisation gewonnen wird. Auch durch Sättigen von Kalilauge mit Jodwasserstoff erhält man Jodkalium.

Das Jodkalium findet sich in erheblicherer Menge in der Asche gewisser Seepflanzen (der Varecsoda), namentlich von Fucus- und Ulvaarten, ferner im Seewasser und gewissen Mineralquellen (vergl. Jod).

Jodkalium ist ein sehr wichtiges Arzneimittel.

Jodkalium ist ein sehr geschätztes und häufig angewandtes Arzneimittel. Auch Bromkalium findet als Arzneimittel Anwendung.

Fluorkalium: KFl.

Fluorkalium.

Krystallisirt in farblosen, oft säulenförmig verlängerten Würfeln. Schmeckt scharf salzig und zerfliesst an der Luft rasch. Mit Schwefelsäure übergossen, entwickelt es schon in der Kälte Fluorwasserstoff. Die Lösung in Wasser macht Glas matt.

Wird erhalten durch Behandlung von kohlensaurem Kali mit wässriger Fluorwasserstoffsäure in Gefässen von Silber oder Platin.

Kieselfluorkalium, $3\,KFl, 2\,SiFl_3$.

Kieselfluorkalium.

Weisses, fast unlösliches Pulver. Gibt beim Erhitzen mit Kalium Silicium. Wird erhalten durch Sättigen von Kalium mit Kieselfluorwasserstoffsäure.

Verbindungen des Kaliums mit Schwefel.

Kalium verbindet sich mit Schwefel in mehreren Verhältnissen. Man nimmt deren gewöhnlich 5 an, nämlich:

KS = Einfach-Schwefelkalium.
KS_2 = Zweifach-Schwefelkalium.
KS_3 = Dreifach-Schwefelkalium.
KS_4 = Vierfach-Schwefelkalium.
KS_5 = Fünffach-Schwefelkalium.

Kalium und Schwefel zusammengeschmolzen, vereinigen sich unter starker Feuerentwickelung. Welche Verbindungen dabei gebildet werden, ist von den Mengenverhältnissen der Bestandtheile und anderen Umständen abhängig.

Die wichtigeren dieser Verbindungen sind Einfach- und Fünffach-Schwefelkalium.

Einfach-Schwefelkalium: KS.

Einfach-Schwefelkalium.

Farblose krystallinische Masse, wenn es durch Abdampfen aus Lösungen gewonnen wird, geschmolzen dagegen dunkelroth und krystalli-

Digitized by Google

nisch, in Wasser leicht und unter Erwärmung löslich, an der Luft zerfliesslich. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu schwefelsaurem Kali. In sehr fein zertheiltem Zustande durch Glühen eines Gemenges von 2 Thln. schwefelsaurem Kali und 1 Thl. Kohle erhalten, stellt es einen Pyrophor, d. h. eine Masse dar, welche sich von selbst entzündet, wenn sie an die Luft kommt. Das Einfach-Schwefelkalium entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff ohne Abscheidung von Schwefel:

Ist ein Pyrophor.

$$KS + SO_3, HO = KO, SO_3 + HS.$$

Das Einfach-Schwefelkalium reagirt stark alkalisch und ist die stärkste Sulfobase.

Man erhält Einfach-Schwefelkalium durch Glühen von schwefelsaurem Kali mit Kohle:

$$KO, SO_3 + 4\ C = KS + 4\ CO.$$

In aufgelöster Form erhält man es, indem man eine Lösung von Kalihydrat in zwei gleiche Hälften theilt, die eine vollkommen mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und dann die andere zumischt. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Hälfte verwandelt sich in Kaliumsulfhydrat und dieses Sulfosalz gibt mit der gleichen Menge Kali Einfach-Schwefelkalium und Wasser:

$$KS, HS + KO = 2\ KS + HO.$$

Fünffach-Schwefelkalium: KS_5.

Dunkelgelbbraune leberfarbene (daher der Name *hepar sulfuris kalinum*), nach Schwefelwasserstoff riechende, an der Luft zerfliessliche und in Wasser mit gelber Farbe lösliche Masse, mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelnd unter gleichzeitiger Fällung von weissem pulverförmigen Schwefel (Schwefelmilch). Von alkalisch bitterem Geschmack und alkalischer Reaction.

Fünffach-Schwefelkalium. Hepar sulfuris kalinum. Schwefelmilch. Lac sulfuris.

Man erhält das Fünffach-Schwefelkalium durch Erhitzen von Einfach-Schwefelkalium mit überschüssigem Schwefel. Schmilzt man gleiche Theile kohlensaures Kali und Schwefel bei gelinder Glühhitze zusammen, so bildet sich unter Entweichen von Kohlensäure eine braune spröde Masse, die Schwefelleber der Pharmacopoeen. Sie besteht aus einem Gemenge von $^1/_4$ schwefelsaurem Kali und $^3/_4$ Fünffach-Schwefelkalium. Erhitzt man bei dieser Operation nicht bis zur Rothgluth, so entsteht Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali:

$$3\ KO + 12\ S = 2\ KS_5 + KO, S_2\ O_2.$$

Setzt man zu dem Gemenge von kohlensaurem Kali und Schwefel noch Kohle, so entsteht in der Rothglühhitze nur Fünffach-Schwefelkalium. Auf nassem Wege erhält man das Fünffach-Schwefelkalium durch Kochen von Schwefel mit einer Lösung von Kalihydrat. Die Auflösung enthält Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali. Werden die Auflösungen des Fünffach-Schwefelkaliums der Luft ausgesetzt, so absorbiren sie rasch Sauerstoffgas und das Schwefelkalium verwandelt sich zu-

erst in unterschwefligsaures, dann in schwefelsaures Kali, gleichzeitig setzt sich Schwefel ab.

Das Fünffach-Schwefelkalium wird in der Medicin angewendet; ausserdem dient es zur Bereitung der Schwefelmilch. Durch Schwefelsäure oder Salzsäure wird nämlich daraus Schwefel abgeschieden:

$$KS_5 + SO_3, HO = KO, SO_3 + HS + 4\,S,$$

oder:

$$KS_5 + HCl = KCl + HS + 4\,S;$$

ähnlich verhalten sich die übrigen Polysulfurete des Kaliums.

Auch mit Selen und Phosphor verbindet sich das Kalium.

Selen- und Phosphorkalium.

Selenkalium ist eine stahlgraue bis braunschwarze Masse, die sich dem Schwefelkalium ähnlich verhält. Die Verbindungsverhältnisse sind jedoch nicht genau untersucht. Die rothe Lösung setzt an der Luft alles Selen als röthlich schwarzes Pulver ab. Mit Säuren entwickelt es Selenwasserstoff.

Phosphorkalium. Braune Masse, die in Wasser Phosphorwasserstoff entwickelt. Wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Kalium und Phosphor bei Ausschluss der Luft, wobei die Vereinigung unter Feuererscheinung stattfindet.

Legirungen des Kaliums.

Legirungen des Kaliums.

Das Kalium legirt sich mit beinahe allen Metallen. Diese Legirungen werden theils auf galvanischem Wege erhalten, theils direct durch Zusammenbringen der betreffenden Metalle oder ihrer Oxyde mit Kalium, theils endlich durch Reduction der Oxyde mittelst Kohle bei Gegenwart des Kaliums. Im Allgemeinen entwickeln sie aus dem Wasser Wasserstoffgas unter Oxydation des Kaliums und Zurücklassung des anderen Metalls.

Natrium.

Symb. Na. Aeq. 23. Specif. Gewicht 0,972.

Eigenschaften.

Die Eigenschaften des Natriums zeigen mit denen des Kaliums sehr grosse Uebereinstimmung. Wie dieses, ist es ein silberglänzendes, bei gewöhnlicher Temperatur wachsweiches Metall, welches an der Luft, indem es sich oxydirt, alsogleich anläuft, und welches das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Heftigkeit zersetzt. Seine von denen des Kaliums abweichenden Eigenschaften sind folgende: es schmilzt erst bei 90° C., hat ein höheres specifisches Gewicht, und entzündet sich auf Wasser geworfen nicht. Es fährt dabei auf dem Wasser herum, in-

Digitized by Google

dem es mit Heftigkeit Wasserstoff entwickelt und löst sich endlich als Natriumoxyd auf, welches dem Wasser stark alkalische Reaction ertheilt. Man kann übrigens die Entzündung des Natriums bewirken, wenn man auf die Oberfläche des Wassers einen Bogen ungeleimtes Papier bringt und auf diesen das Natrium legt. Es verbrennt dann das Natrium mit intensiv gelber Flamme. Auch hier aber ist es, wie beim Kalium, vorzüglich der Wasserstoff, welcher brennt, und dessen Flamme durch das in Folge der dabei erzeugten Hitze verdampfende und mit verbrennende Natrium gelb gefärbt erscheint.

An der Luft erhitzt, verbrennt das Natrium mit gelber Flamme zu Natriumoxyd, bei Luftabschluss bis zur Rothgluth erhitzt, verwandelt es sich in Dampf und lässt sich destilliren.

Sein übriges Verhalten stimmt mit dem des Kaliums vollständig überein. Wie dieses muss es unter Steinöl aufbewahrt werden.

Vorkommen. Auch das Natrium findet sich als solches nicht in der Natur. Seine Verbindungen aber sind zum Theil sehr verbreitet. Vorkommen.

Darstellung. Man erhält das Natrium nach ähnlichen Methoden wie das Kalium. Die gewöhnlichste Methode besteht darin, ein Gemenge von kohlensaurem Natriumoxyd und Kohle in dem zur Darstellung des Kaliums dienenden Apparate bis zur Rothgluth zu erhitzen. Das reducirte Natrium destillirt dabei über und sammelt sich in erstarrenden kugeligen Tropfen unter dem Steinöl der Vorlage an. Darstellung.

Geschichtliches. Duhamel wies 1736 nach, dass Kali und Natron (Natriumoxyd) verschiedene Körper seien. H. Davy stellte 1807 das Metall dar. Geschichtliches.

Verbindungen des Natriums.

Natrium und Sauerstoff.

Wir kennen zwei Oxyde des Natriums:

		Natrium		Sauerstoff
NaO	= Natriumoxyd	23	:	8
NaO_2	= Natriumsuperoxyd . . .	23	:	16

Natriumoxyd: NaO.

Natriumoxyd. Natron

Syn. Natron.

Eigenschaften und Darstellung des Natrons stimmen mit denen des Kalis überein.

Digitized by Google

Verbindung des Natriumoxyds mit Wasser.

Natriumoxydhydrat: NaO,HO.

Syn. Natronhydrat. Aetznatron. Natron-Aetzstein.

Natronhydrat.

Die Eigenschaften des Natronhydrats stimmen mit denen des Kalihydrats überein. Das Natronhydrat ist nicht so zerfliesslich wie Kalihydrat und verwandelt sich allmählich an der Luft in kohlensaures Natron, ein ebenfalls nicht zerfliessliches Salz. Die wässrige Lösung des Natronhydrats führt den Namen Natronlauge, oder *Liquor natri caustici.*

Natronlauge.

Vorkommen.

Vorkommen. Weder Natron noch Natronhydrat finden sich als solche in der Natur.

Darstellung.

Darstellung. Die caustische Natronlauge erhält man, indem man eine Auflösung von kohlensaurem Natron unter öfterem Umschütteln längere Zeit mit Kalkhydrat (gelöschtem Kalk) in Berührung lässt:

$$NaO,CO_2 + CaO,HO = CaO,CO_2 + NaO,HO.$$

Das geschmolzene, oder überhaupt feste Aetznatron erhält man daraus durch Abdampfen. Das Natronhydrat findet dieselbe Anwendung wie das Kalihydrat.

Verbindungen des Natriumoxyds mit Säuren. Natronsalze.

Natronsalze.

Die Natronsalze verhalten sich im Allgemeinen den Kalisalzen ähnlich. Sie sind meist in Wasser löslich, in schwacher Glühhitze nicht flüchtig, ungefärbt, wenn die Säure ungefärbt ist, und krystallisirbar. Der Weingeist- und Löthrohrflamme ertheilen sie eine charakteristische, intensiv gelbe Färbung. Mehrere von ihnen finden sich im Pflanzen- und Thierreich und bleiben nach Verkohlung der organischen Substanz in der sogenannten Asche zurück. Während die Aschen der Landpflanzen reich an Kalisalzen sind, wiegen in der Asche der See- und Strandpflanzen in der Regel die Natronsalze bedeutend vor. Im Thierreiche ist das Natron im Allgemeinen ebenfalls in reichlicherer Menge vorhanden. Im Blute selbst findet ein Gegensatz zwischen Kali- und Natronsalzen in der Art statt, dass in den Blutzellen die Kalisalze, im Blutserum die Natronsalze vorwiegen.

Die wichtigeren Natronsalze sind folgende:

Kohlensaures Natron.

Kohlensaures Natron.

Die Kohlensäure bildet mit Natron drei Salze: das neutrale, das saure oder doppelt-kohlensaure Natron und das anderthalb-kohlensaure Natron.

Digitized by Google

Neutrales kohlensaures Natron: $NaO,CO_2 + 10$ aq.

Syn. Soda.

Dieses durch seine zahlreichen Anwendungen sehr wichtige und in der Technik und den Gewerben unter dem Namen Soda bekannte Salz bildet grosse farblose monoklinometrische Krystalle, welche 62,9 Proc. (= 10 Aeq.) Krystallwasser enthalten. An der Luft verwittern die Krystalle sehr schnell, indem sie dabei undurchsichtig werden und zu einem weissen Pulver zerfallen. Wie überhaupt ist auch hier das Verwittern darin begründet, dass das Krystallwasser allmählich entweicht. Erwärmt, schmilzt das Salz anfänglich in seinem Krystallwasser und wird dann zu wasserfreiem kohlensauren Natron, indem alles Wasser dampfförmig fortgeht. In Wasser ist das neutrale kohlensaure Natron leicht löslich; bei einer Temperatur von 36° C. tritt das Maximum von Löslichkeit ein. Lässt man das kohlensaure Natron aus warmer Lösung krystallisiren, so krystallisirt es mit 18 Proc. Krystallwasser. Bis zur Rothgluth erhitzt, schmilzt es zu einer klaren, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Das kohlensaure Natron schmeckt und reagirt alkalisch. Soda.

Vorkommen. Das kohlensaure Natron findet sich an einigen Orten der Erde, so namentlich in Ungarn und Armenien im Wasser gewisser kleiner Seen, der sogenannten Natronseen, welche beim Verdunsten während der heissen Jahreszeit Salzmassen absetzen, die neben schwefelsaurem Natron und Chlornatrium viel kohlensaures Natron enthalten. In anderen Gegenden wittert es in grossen Mengen aus der Erde aus, und ist auch aus Mauern auswitternd beobachtet. Das neutrale kohlensaure Natron ist ferner ein vorwiegender Bestandtheil der Asche gewisser Strandpflanzen, insbesondere von Salsola- und Salicornia-Arten. Die nach Verbrennung dieser Pflanzen zurückbleibende graue steinartige Asche kommt unter dem Namen rohe Soda in den Handel. Die beste Sorte davon war früher die Barilla-Soda, welche 25 — 30 Proc. kohlensaures Natron enthält. Der sogenannte Kelp und die Varec-Soda, die Asche von Seetangen, ist viel ärmer daran. Vorkommen. Rohe Soda.

Aus diesen Sodaarten wurde früher das reine kohlensaure Natron gewonnen.

Darstellung. Gegenwärtig gewinnt man beinahe alle Soda durch ein Verfahren, welches eben so sinnreich als ökonomisch ist, und die natürliche Soda entbehrlich macht. Dieses zur Zeit der Continentalsperre, die den Preis der natürlichen Sodasorten ausserordentlich in die Höhe trieb, von Leblanc entdeckte Verfahren ist in seinen Grundzügen folgendes: Darstellung. Leblanc's Verfahren.

Man verwandelt Kochsalz: Chlornatrium, durch Behandlung mit Schwefelsäure in schwefelsaures Natron und Chlorwasserstoff, und setzt das so gewonnene schwefelsaure Natron in eigens construirten Flammöfen, den Sodaöfen, durch ein Gemenge von kohlensaurem Kalk und Kohle in

kohlensaures Natron und eine Doppelverbindung von Schwefelcalcium und Kalk (Calciumoxyd) um.

Der Process der Sodabereitung zerfällt in drei Perioden, von welchen die beiden letzteren in der Ausführung zusammenfallen.

I. In der ersten Periode wird Kochsalz in schwefelsaures Natron verwandelt:

$$NaCl + SO_3,HO = HCl + NaO,SO_3$$

Kochsalz — Schwefelsäure — Salzsäure — Schwefelsaures Natron.

II. In der zweiten Periode wird das schwefelsaure Natron durch Kohle zu Schwefelnatrium reducirt:

$$NaO,SO_3 + 4C = 4CO + NaS$$

Schwefelsaures Natron — Kohle — Kohlenoxyd — Schwefelnatrium.

III. In der dritten Periode wird das Schwefelnatrium durch kohlensauren Kalk in kohlensaures Natron und Schwefelcalcium umgesetzt:

$$NaS + CaO,CO_2 = CaS + NaO,CO_2$$

Schwefelnatrium — Kohlensaurer Kalk — Schwefelcalcium — Kohlensaures Natron.

In der Ausführung selbst fallen die zweite und dritte Periode zusammen, indem das schwefelsaure Natron in einer Operation mit Kohle und kohlensaurem Kalk gleichzeitig behandelt wird. Dabei verbindet sich ferner das Schwefelcalcium, welches gebildet wird, mit einem Theil des Kalks zu einer unlöslichen Doppelverbindung: $3\,CaS, CaO$, so dass durch obige Formelgleichungen die Theorie des Verfahrens wohl richtig erläutert ist, in der Praxis aber der Vorgang etwas complicirter erscheint. Die Zersetzung geht thatsächlich in einer Weise vor sich, die durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt wird:

$$3(NaO,SO_3) + 4(CaO,CO_2) + 13C = 3(NaO,CO_2) + 3CaS,CaO + 14CO.$$

Die durch diese Operationen gebildete steinharte geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgelaugt, welches das kohlensaure Natron löst, während die Doppelverbindung von Schwefelcalcium und Kalk ungelöst bleibt. Durch Abdampfen der Laugen wird das kohlensaure Natron krystallisirt erhalten.

Die Sodafabrikation bietet ein prägnantes Beispiel des Ineinandergreifens chemisch-technischer Operationen dar.

Die Sodafabrikation ist einer der wichtigsten Zweige der chemischen Industrie, und liefert ein prägnantes Beispiel des Ineinandergreifens der chemisch-technischen Operationen. Bei der Sodaproduction gewinnt man Salzsäure als Nebenproduct. Diese lässt man nicht verloren gehen, sondern verwerthet sie entweder als solche, oder benutzt sie zur Chlorentwickelung mit Braunstein, indem man nebenbei Chlorkalk fabricirt. Da zur Umwandlung des Kochsalzes in schwefelsaures Natron Schwefel-

Digitized by Google

säure erforderlich ist, so fabriciren die Sodafabrikanten diese Säure, statt sie von Aussen zu beziehen, häufig selbst, so dass also bei einem derartigen Betriebe Salzsäure, Chlorkalk, Soda, schwefelsaures Natron und Schwefelsäure erzeugt und verwerthet werden.

Im Allgemeinen sind die Anwendungen der Soda dieselben, wie die der Pottasche. Die ausgedehnteste Anwendung findet sie in der Seifen- und Glasfabrikation. Ausserdem wird sie in der Medicin und in der analytischen und praktischen Chemie vielfach gebraucht.

Saures kohlensaures Natron: $NaO, CO_2 . CO_2, HO$.

Syn. Zweifach kohlensaures Natron. *Natrum bicarbonicum.*

Saures kohlensaures Natron.

Kleine, farblose, durchsichtige, in Wasser schwieriger lösliche Krystalle. Besitzt im Uebrigen dieselben Eigenschaften und wird auf ähnliche Weise dargestellt, wie das entsprechende Kalisalz.

Es ist ein Bestandtheil sehr vieler Mineralwässer, namentlich der sogenannten Säuerlinge und Stahlquellen.

Am einfachsten erhält man es durch Sättigen eines innigen Gemenges von 1 Thl. krystallisirtem und 3 Thln. entwässertem neutralem kohlensauren Natron mit Kohlensäuregas. Man benutzt dazu bei der fabrikmässigen Darstellung die aus gährenden Flüssigkeiten (Bier, Wein) sich entwickelnde, oder auch die an manchen Orten dem Erdboden entströmende Kohlensäure. Das zweifach kohlensaure Natron wird vorzugsweise in der Medicin angewandt, und ist ein Bestandtheil der sogenannten Brausepulver.

Brausepulver.

Anderthalb-kohlensaures Natron: $2\,NaO, 3\,CO_2 + 3$ aq.

Anderthalb kohlensaures Natron

Dieses Salz, dessen Formel auch wohl

$$2\,(NaO, CO_2) . CO_2, HO + 3 \text{ aq.}$$

geschrieben wird, stellt grosse, an der Luft nicht verwitternde, gewöhnlich sehr harte monoklinometrische Krystalle dar, welche in einer Soda enthalten sind, die unter dem Namen Trona oder Urao in den Handel kommt. Dieselbe stammt aus den Natronseen Aegyptens und Mexicos.

Schwefelsaures Natron.

Schwefelsaures Natron.

Wir unterscheiden ein neutrales und ein saures Salz.

Neutrales schwefelsaures Natron: $NaO, SO_3 + 10$ aq.

Syn. Glaubersalz.

Findet sich im Handel in grossen, durchsichtigen, klaren, monoklinometrischen Krystallen, die 55,76 Proc. Krystallwasser (= 10 Aeq.) enthalten. Beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle und zer-

Digitized by Google

fallen zu einem weissen Pulver, indem sie ihr Krystallwasser verlieren. Beim Erhitzen schmelzen sie sehr leicht in ihrem Krystallwasser, und verlieren bei fortgesetztem Erhitzen letzteres gänzlich; es bleibt wasserfreies Salz zurück. Das schwefelsaure Natron besitzt einen kühlenden, bitterlich-salzigen Geschmack, und wirkt abführend. Es wird daher als Arzneimittel gebraucht. Das schwefelsaure Natron ist in Wasser leicht löslich. Das Maximum seiner Löslichkeit liegt bei + 33° C.; von diesem Punkte an nimmt mit steigender Temperatur die Löslichkeit wieder ab. Krystallisirt das Salz aus seiner Lösung bei einer unter 20° C. liegenden Temperatur, so krystallisirt es mit 10 Aeq. Krystallwasser. Krystallisirt es aber bei höheren Temperaturen, so scheidet es sich wasserfrei ab. Wird eine bei 33° C. gesättigte Lösung bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ebenfalls wasserfreies Salz als feines Krystallpulver ab.

Wasserfreies schwefelsaures Natron mit schwefelsaurem Kali zu gleichen Aequivalenten zusammengeschmolzen, gibt eine glasige amorphe Masse, die, in siedendheissem Wasser gelöst, beim Erkalten unter lebhafter Lichtentwickelung ein krystallisirtes Doppelsalz absetzt.

Das schwefelsaure Natron ist ein Bestandtheil vieler Mineralwässer und Salzsoolen, so wie sich auch geringe Mengen desselben im Meerwasser und mehreren thierischen Flüssigkeiten, namentlich im Blute, finden. Ganze Gebirgsmassen bildend, findet es sich mit Gyps, Kochsalz und schwefelsaurer Bittererde in Spanien im Ebrothale, bei Madrid und an anderen Orten. Man erhält das schwefelsaure Natron direct durch Sättigung von Natronhydrat oder kohlensaurem Natron mit Schwefelsäure. Es wird aber im Grossen fabrikmässig bei der Sodafabrikation durch Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure:

$$(NaCl + SO_3, HO = NaO, SO_3 + HCl)$$

und bei mehreren anderen chemisch technischen Processen als Nebenproduct gewonnen. Aus der Mutterlauge der Salzsoolen erhält man es nach der Auskrystallisation des grössten Theils des Kochsalzes, indem man dieselben stark erkältet, wobei das schwefelsaure Natron auskrystallisirt. Das Salz wird bei der Soda- und Glasfabrikation, und als Arzneimittel angewendet.

Saures schwefelsaures Natron: $NaO, SO_3 . SO_3 . HO$,

Saures schwefelsaures Natron.

wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von neutralem schwefelsaurem Natron noch ebenso viel Schwefelsäure setzt, als es bereits enthält, und zur Krystallisation verdampft. Lange vierseitige Säulen mit schiefer Endfläche von saurem Geschmack. Beim Erwärmen verlieren sie alles Wasser und die Hälfte ihres Säuregehalts. Es bleibt neutrales Salz zurück.

Unterschwefligsaures Natron: $NaO, S_2O_2 + 5$ aq.

Unterschwefligsaures Natron.

Grosse, wasserhelle, schiefe Säulen, kühlend, hinterher bitter schmeckend, und luftbeständig. Vorsichtig erhitzt, schmilzt das Salz und

Digitized by Google

verliert sein Krystallwasser; stärker erhitzt, zersetzt es sich in Schwefelnatrium und schwefelsaures Natron. An der Luft stark erhitzt, brennt es mit blauer Flamme. Löst sich leicht in Wasser. Die wässrige Lösung setzt in verschlossenen Gefässen Schwefel ab, und verwandelt sich in schwefligsaures Natron:

$$(NaO, S_2O_2 = NaO, SO_2 + S).$$

Bei Luftzutritt setzt sich Schwefel ab, und das schwefligsaure Natron oxydirt sich zu schwefelsaurem Natron.

Man erhält es, wenn man eine Lösung von schwefligsaurem Natron mit einer heiss gesättigten Lösung von Schwefel in Natronlauge vermischt. Auch durch Oxydation einer Lösung von Schwefelnatrium an der Luft wird es gebildet. Man wendet es in der Photographie an.

Salpetersaures Natron: NaO, NO_5.

Syn. Chilisalpeter.

Salpetersaures Natron.

Krystallisirt in zuweilen würfelähnlichen Rhomboëdern, und hat daher auch den Namen kubischer oder Würfelsalpeter erhalten.

Seine Eigenschaften stimmen mit denen des Salpeters überein, und es wird auch im Allgemeinen wie dieser angewendet. Namentlich wird es seines niedrigeren Preises halber gegenwärtig allgemein zur Bereitung der Salpetersäure gebraucht. Auch Kalisalpeter kann man daraus gewinnen, indem man Lösungen von salpetersaurem Natron und kohlensaurem Kali vermischt. Es bildet sich dabei kohlensaures Natron und salpetersaures Kali, welch letzteres Salz sich beim vorsichtigen Eindampfen und Abkühlen der eingedampften Lösung in Krystallen ausscheidet:

$$NaO, NO_5 + KO, CO_2 = NaO, CO_2 + KO, NO_5,$$

auch durch Chlorkalium kann man daraus Kalisalpeter gewinnen.

Zur Fabrikation des Schiesspulvers eignet sich das salpetersaure Natron nicht, da es aus der Luft leichter Wasser anzieht: hygroskopisch ist und sich weniger leicht entzündet. Von diesem Salze finden sich in einigen Fuss mächtigen Lagern, welche sich über viele Quadratmeilen erstrecken, in Südamerika, im District Tampa, an der Grenze von Chili und Peru ungeheure Quantitäten, deren Ausbeutung einen wichtigen Handelsartikel bildet. Das Salz wird einfach gesammelt, roh nach Europa gesendet, und hier durch Umkrystallisiren gereinigt. Von diesem Vorkommen rührt der Name Chilisalpeter her. Direct erhält man es durch Sättigen von Natronhydrat oder kohlensaurem Natron mit Salpetersäure.

Phosphorsaures Natron.

Phosphorsaures Natron.

Die Verbindungen des Natrons mit der Phosphorsäure sind denen des Kalis mit dieser Säure analog. So wie bei den Kalisalzen haben wir die Natronsalze der dreibasischen oder gewöhnlichen Phosphorsäure,

Digitized by Google

die der zweibasischen oder Pyrophosphorsäure, und endlich die der einbasischen oder Metaphosphorsäure zu unterscheiden.

Die Natronsalze der dreibasischen Phosphorsäure sind folgende:

I. $3\,NaO,\,PO_5$ oder $PO_5 \left\{ \begin{matrix} NaO \\ NaO \\ NaO \end{matrix} \right.$

II. $2\,NaO.HO,\,PO_5$ „ $PO_5 \left\{ \begin{matrix} NaO \\ NaO \\ HO \end{matrix} \right.$

III. $NaO.2\,HO,\,PO_5$ „ $PO_5 \left\{ \begin{matrix} NaO \\ HO \\ HO \end{matrix} \right.$

Die Salze der Pyrophosphorsäure sind:

I. $2\,NaO,\,PO_5$ oder $PO_5 \left\{ \begin{matrix} NaO \\ NaO \end{matrix} \right.$

II. $NaO.HO,\,PO_5$ „ $PO_5 \left\{ \begin{matrix} NaO \\ HO \end{matrix} \right.$

Das metaphosphorsaure Natron ist:

$NaO,\,PO_5$ oder $PO_5\ NaO$

Gewöhnliches phosphorsaures Natron: $2\,NaO.HO,PO_5 + 24$ aq.

Von diesen Salzen ist unter dem Namen gewöhnliches phosphorsaures Natron, oder phosphorsaures Natron der Officinen, bekannt die Verbindung:

$$2\,NaO.HO,PO_5 + 24\ aq.$$

Dieses Salz bildet grosse, klare, leicht verwitternde Krystalle von kühlend salzigem Geschmack und alkalischer Reaction. Von seinen 25 Aequivalenten Wasser, dem Gewichte nach 64,15 Proc. des Salzes, gehen 24 Aeq. schon beim Erwärmen bis auf 100° C. weg, das 25ste, welches basisches ist, geht erst beim Glühen des Salzes fort. Lässt man das Salz bei + 31° C. krystallisiren, so enthält es dann nur 17 Aeq. Wasser, wovon 1 Aeq. basisches ist; es hat also dann die Formel:

$$2\,NaO.HO,PO_5 + 16\ aq.$$

Mit salpetersaurem Silberoxyd gibt das gewöhnliche phosphorsaure Natron einen gelben Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Silberoxyd.

Dieses Salz findet sich in mehreren thierischen Flüssigkeiten, namentlich auch im Harn. Man erhält es durch Sättigen reiner oder aus Knochen bereiteter Phosphorsäure mit kohlensaurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaction und Abdampfen, wobei es sich in Krystallen abscheidet. Das basische Wasseräquivalent in diesem Salze kann durch Basen vertreten werden.

Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Natronlauge und dampft ab, so erhält man das Salz

$3\,NaO,PO_5$.

$3\,NaO,PO_5$.

in dünnen Prismen, in welchem also das basische Wasseräquivalent eben-

Digitized by Google

falls durch Natron vertreten ist. Dasselbe enthält ebenfalls 24 Aeq. Krystallwasser und es ist demnach seine eigentliche Formel:

$$3\,NaO, PO_5 + 24\,aq.$$

Wird dagegen der Auflösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons ebenso viel Phosphorsäure zugesetzt, als es bereits enthält, und hierauf abgedampft, so krystallisirt das Salz

$$NaO.2HO, PO_5,$$

welches auch wohl als saures phosphorsaures Natron bezeichnet wird. Dieses Salz krystallisirt in rhombischen Säulen, ist in Wasser leicht löslich, und die Lösung desselben röthet Lackmus. Es enthält 2 Aeq. Krystallwasser, so dass die Formel des krystallisirten Salzes:

$$NaO.2HO, PO_5 + 2\,aq.$$

NaO.2HO, PO_5 + 2 aq.

geschrieben werden muss. Die zwei Aequivalente Krystallwasser gehen beim Erwärmen auf 100° C. fort.

Pyrophosphorsaures Natron: $2\,NaO, PO_5 + 10\,aq.$

Farblose, an der Luft nicht verwitternde Krystalle, in Wasser weniger leicht löslich, wie das gewöhnliche phosphorsaure Natron, alkalisch reagirend und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silberoxyd gebend. Durch Glühen dieses Salzes oder auch durch Glühen des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons wird es im wasserfreien Zustande erhalten welches in der Glühhitze zu einem durchsichtigen Glase schmilzt. Wird das Salz:

Pyrophosphorsaures Natron, $2\,NaO, PO_5 + 10\,aq.$

$$NaO.2HO, PO_5 + 2\,aq.$$

bis auf 190 — 204° C. erhitzt, so erhält man das Salz:

$$NaO.HO, PO_5,$$

welches als pyrophosphorsaures Natron betrachtet werden kann, in welchem 1 Aeq. Natron durch Wasser vertreten ist. Es reagirt sauer.

Metaphosphorsaures Natron: NaO, PO_5.

Man erhält dieses Salz durch Glühen des sauren phosphorsauren Natrons:

Metaphosphorsaures Natron, NaO, PO_5.

$$NaO, 2\,HO.PO_5 + 2\,aq.$$

als ein wasserhelles, in Wasser leicht lösliches, und an der Luft zerfliessliches Glas. Die Lösung des Salzes gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silberoxyd.

Lässt man das geschmolzene Salz langsam erkalten, so ist es dann in Wasser schwieriger löslich und krystallisirt aus der wässrigen Lösung mit 4 Aeq. Krystallwasser.

Unterchlorigsaures Natron: NaO, ClO.

Bis jetzt nur in Lösung bekannt und dann eine gelblich grüne, chlorartig riechende und stark bleichende Flüssigkeit darstellend, beim Kochen sich entfärbend und Chlor entwickelnd.

Unterchlorigsaures Natron.

Bildet sich durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von

Digitized by Google

kohlensaurem Natron. Die Auflösung enthält unzersetztes kohlensaures Natron und Chlornatrium, ist also kein reines unterchlorigsaures Natron.

Diese so erhaltene Lösung findet als Bleichmittel, als Oxydationsmittel in der analytischen Chemie, und als Zerstörungsmittel für faule Gerüche, Miasmen und Contagien Anwendung.

Borsaures Natron.

Borsaures Natron.

Man kennt zwei Verbindungen der Borsäure mit dem Natron: ein neutrales und ein saures oder zweifach-borsaures Natron. Letzteres ist von praktischer Wichtigkeit.

Saures borsaures Natron: $NaO, 2\ BoO_3 + 10$ aq.

Borax.

Borax.

Farblose, durchsichtige, an der Luft oberflächlich verwitternde monoklinometrische Krystalle, die beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren, und sich dabei schwammartig unter bedeutender Volumenszunahme aufblähen. In noch höherer Temperatur schmelzen sie zu einem klaren Glase. Der Borax schmeckt schwach alkalisch, und löst sich in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf. Lässt man dieses Salz aus seinen Auflösungen bei einer Temperatur zwischen 60 — 80° C. krystallisiren, so scheiden sich octaëdrische Krystalle aus, welche nur 5 Aeq. Krystallwasser enthalten. Dieser octaëdrische Borax ist also nach der Formel

$$NaO, 2\ BoO_3 + 5\ aq.$$

zusammengesetzt.

Der Borax ist in einigen Seen Chinas, Thibets und anderer asiatischer Länder in Auflösung enthalten und wird daraus durch Verdunsten des Wassers derselben im rohen Zustande gewonnen und unter dem Namen Tinkal in den Handel gebracht. Weit grössere Quantitäten des Salzes werden aber in Europa aus Borsäure und kohlensaurem Natron dargestellt.

Tinkal.

Der Borax ist ein technisch wichtiges Salz, indem er zum Löthen der Metalle, und als Fluss bei der Reduction von Metalloxyden Anwendung findet. Auch hat das durch Erhitzen des Borax erhaltene Glas die Eigenschaft, fast alle Metalle mit besonderer Färbung aufzulösen, so dass man sich dieser Eigenschaft des Boraxglases bedient, um die Metalloxyde zu erkennen und von einander zu unterscheiden. Auch in der Glasfabrikation findet der Borax Anwendung. Seine Anwendung zum Löthen beruht nicht etwa darauf, dass er selbst als Bindemittel, d. h. als Löth zwischen den zu löthenden Metallen wirkte, sondern er wird dem Lothe zugesetzt, um die zu löthenden Metallstücke bei seinem Schmelzen zu reinigen, d. h. von Oxydüberzügen, welche er auflöst, zu befreien, und sie andererseits durch die firnissartige Decke, welche er bildet, vor der Ein-

Digitized by Google

wirkung der Luft zu schützen. Die Vereinigung metallischer Flächen beim Löthen erfolgt nämlich nur dann, wenn sie vollkommen rein sind. Der Borax wird vorzüglich zum Löthen des Goldes und Silbers angewendet. Zu diesem Zwecke zieht man den octaëdrischen Borax vor.

Neutrales borsaures Natron: $NaO, BoO_3 + 8$ aq.

Neutrales borsaures Natron.

Sehr schwer schmelzbares, in rhombischen Säulen krystallisirendes, in Wasser leicht lösliches Salz. Zieht Kohlensäure aus der Luft an, und verwandelt sich in saures borsaures Natron und kohlensaures Natron.

Kieselsaures Natron.

Kieselsaures Natron.

Von diesem Salze gilt alles bei Gelegenheit der Besprechung des kieselsauren Kalis Gesagte. Wie letzteres ist es ein Bestandtheil vieler Mineralien und des Glases. Die wässrige Auflösung des durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron mit Kieselsäure erhaltenen kieselsauren Natrons führt den Namen Natronwasserglas, und wird wie das Kaliwasserglas angewendet,

Natronwasserglas.

Verbindungen des Natriums mit den Salzbildnern.

Haloidsalze des Natriums.

Haloidsalze des Natriums.

Ihr Charakter ist derselbe, wie der Haloidsalze des Kaliums. Die wichtigste der hierher gehörigen Verbindungen ist das

Chlornatrium, NaCl.
Kochsalz, Steinsalz, Seesalz.

Chlornatrium.

Diese Verbindung, unser gewöhnliches Küchensalz, krystallisirt in Würfeln, die, zuweilen zu hohlen Pyramiden vereinigt, treppenartig aneinander gelagert sind, bei Gegenwart gewisser organischer Materien auch wohl in Octaëdern, ist farblos, durchscheinend bis durchsichtig, und besitzt den bekannten rein salzigen Geschmack, von dem die Bedeutung der Bezeichnung „salziger Geschmack“ überhaupt abgeleitet ist.

Werden die Krystalle des Chlornatriums erhitzt, so verknistern sie, d. h. sie zerspringen, indem das in den Hohlräumen eingeschlossene Wasser, dampfförmig werdend, die Krystalle auseinandersprengt. In der Glühhitze schmilzt das Chlornatrium, in noch höheren Temperaturen verflüchtigt es sich.

Das Kochsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 36 Thle. Chlornatrium auf. In warmem Wasser ist es nur wenig mehr löslich. Durch Schwefelsäure wird das Kochsalz in Chlorwasserstoffsäure und schwefelsaures Natron umgesetzt:

$$NaCl + SO_3, HO = NaO, SO_3 + HCl.$$

Eine Umsetzung, auf der die Darstellung der Chlorwasserstoffsäure beruht, und die als Ausgangspunkt bei der Fabrikation der künstlichen Soda dient.

Vorkommen.

Das Kochsalz findet sich auf der Erde in grosser Menge und zwar in mächtigen Lagern meist gemengt mit Gyps und anderen Mineralien in fester Form als Steinsalz, ferner in Auflösung in den sogenannten Salzsoolen, natürlichen Quellen, welche grössere Mengen Kochsalz aufgelöst enthalten, mit dem sie sich, in der Tiefe über Steinsalzlager fliessend, sättigten, in vielen Mineralquellen, und endlich in nicht unbeträchtlicher Menge im Meerwasser, welches seinen salzigen Geschmack zum grossen Theile diesem Bestandtheile verdankt. Die Menge des Kochsalzes beträgt 3,4 — 3,7 Proc. des Meerwassers und etwa 78 Proc. vom Rückstande desselben. Auch in der organischen Natur ist das Kochsalz verbreitet, es ist ein Bestandtheil der Asche der Pflanzen, und findet sich in allen Säften und Flüssigkeiten des Thierkörpers, namentlich im Blute und Harne.

Gewinnung.

Wegen seiner ausgedehnten Anwendung in unseren Haushaltungen zum Würzen der Speisen, zur Seifenbereitung, ferner in der Landwirthschaft als Düngsalz, als Futterzusatz, in der künstlichen Sodafabrikation u. s. w. wird das Kochsalz im Grossen gewonnen, und zwar

Bergmännisch.

a. bergmännisch als Steinsalz,

Salinenbetrieb.

b. durch Abdampfen seiner natürlichen Soolen zur Krystallisation. Gewöhnlich sind diese Soolen nicht reich genug an Kochsalz, um durch ihren Gehalt den zum Verdampfen nöthigen Aufwand von Brennmaterial zu decken. Um letzteren zu vermindern, werden solche Soolen zum Theil ohne Anwendung von Wärme durch Einwirkung der Luft und der Winde verdampft, indem man sie durch Pumpwerke auf die Höhe von eigenthümlich construirten Gebäuden leitet, die, nur aus Balkenwerk bestehend und der herrschenden Windrichtung ausgesetzt, mit dürrem Reisig, sogenannten Dornenwänden, gefüllt sind, durch welche die Soole heruntertropft, wobei sie durch die dabei stattfindende feine Vertheilung sehr rasch verdunstet und namentlich einen nicht unbeträchtlichen Theil ihrer schwer löslichen fremden Salze an den Dornen absetzt. Diese Operation wird das Gradiren der Soole genannt, und derartige Gebäude heissen Gradirhäuser. Hat die Soole eine gewisse Concentration durch wiederholtes Gradiren erlangt, so heisst sie sudwürdig und wird dann mit Anwendung von Wärme in den sogenannten Sudhäusern durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht. In ähnlicher Weise behandelt man die sogenannten künstlichen Soolen, die man da bereitet, wo das Steinsalz zu unrein ist, um als solches in den Handel gebracht zu werden. Man lässt nämlich zu den Steinsalzlagern Wasser fliessen und letzteres sich mit dem Salze sättigen, und befördert hierauf die so erhaltene Soole durch Pumpwerke zu Tage.

Aus dem Meerwasser.

c. Aus dem Meerwasser, indem man selbes in den sogenannten Salzgärten, sehr ausgedehnten aber seichten Behältern, durch Sonnen-

Digitized by Google

wärme zur Krystallisation verdunsten lässt, eine Methode, deren man sich mit Vortheil der Natur der Sache nach nur in südlichen heissen Ländern bedient; oder gewissermassen nach dem entgegengesetzten Principe, indem man das Seewasser gefrieren lässt, wobei nach Abscheidung des als Eis fest gewordenen Wassers eine Flüssigkeit zurückbleibt, die noch alles Salz gelöst hält und leicht zur Krystallisation abgedampft werden kann. Letzteres Verfahren kommt selbstverständlich nur in sehr kalten Ländern, z. B. an den Ufern des weissen Meeres, zur Anwendung.

Im Kleinen erhält man das Chlornatrium durch Sättigen von kohlensaurem Natron mit Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen zur Krystallisation:

$$NaO, CO_2 + HCl = NaCl + HO + CO_2.$$

Die bedeutendsten Steinsalzbergwerke sind die zu Wieliczka in Polen und zu Cardona in Spanien. Salinen, Anstalten, wo das Kochsalz durch Gradiren und Verdunsten der Soolen gewonnen wird, befinden sich beinahe in allen Ländern. In Deutschland unter Anderem bei Halle, Hallein und Ischl, Reichenhall, Friedrichshall, Hall in Würtemberg, Schöningen, Schönebeck, Kreuznach, Stassfurt, Nauheim u. s. w.

Jod-, Brom- und Fluornatrium

Jod-, Brom- und Fluornatrium.

verhalten sich ganz analog den correspondirenden Kaliumverbindungen, ebensowohl in Bezug auf ihre Eigenschaften als auch auf ihr Vorkommen.

Die Verbindungen des Natriums mit Schwefel und den übrigen Metalloiden verhalten sich ebenfalls genau so, wie die Kaliumverbindungen. Dasselbe gilt von den Legirungen.

Lithium.

Symb. Li. Aeq. 6,4. Specif. Gewicht 0,5936.

Eigenschaften.

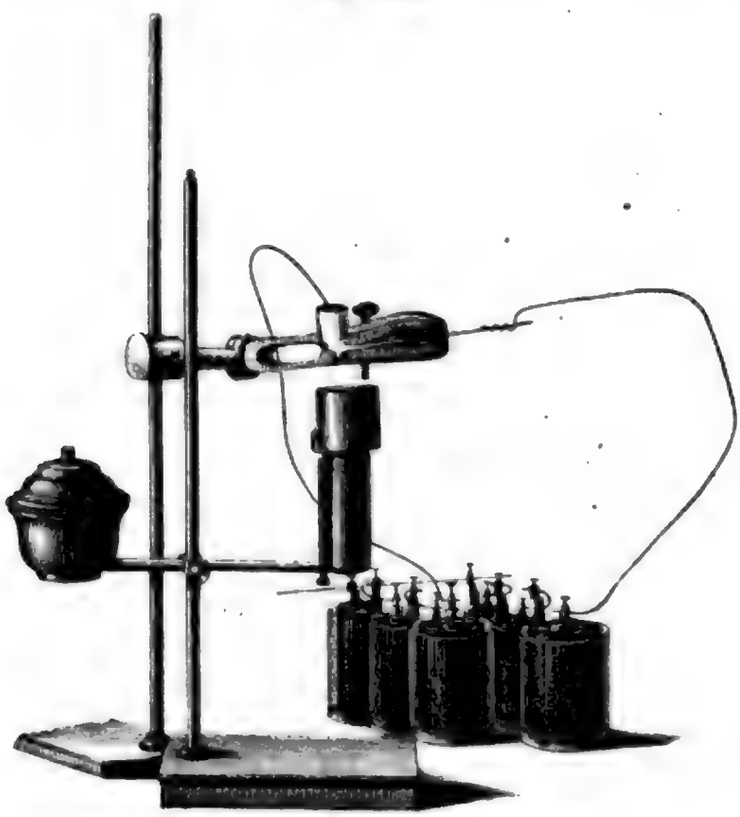
Das Lithium ist ein silberweisses Metall von vollkommenem Metallglanze, läuft aber auf frischen Schnittflächen an der Luft etwas gelblich an. Es ist zähe, lässt sich zu Draht ausziehen, lässt sich schweissen, ist viel härter wie Kalium und Natron, aber weicher als Blei. Bei 180° C. schmilzt es, ist aber in der Rothglühhitze nicht flüchtig. Es lässt sich also nicht destilliren. Das Lithium ist das leichteste aller bekannten Metalle, indem es wenig mehr als halb so schwer wie Wasser ist. Das Lithium ist im Allgemeinen weniger leicht oxydirbar, wie das Kalium und Natrium. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, mit weissem intensiven Lichte zu Lithiumoxyd, aber erst, wenn es bis über 180° C. erhitzt wird. Es zersetzt das Wasser so wie Natrium schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas, ohne sich zu entzünden und ohne zu schmelzen. In Chlorgas, Brom- und Joddampf, sowie in Sauerstoffgas verbrennt es mit glänzendem Lichte.

Vorkommen. **Vorkommen.** Das Lithium findet sich als solches in der Natur nicht.

Darstellung. **Darstellung.** Das Lithium erhält man aus dem Chlorlithium durch Zersetzung dieser Verbindung im geschmolzenen Zustande mittelst eines galvanischen Stroms. Die Darstellung des Lithiums auf diesem Wege bietet ein prägnantes Beispiel der Wirkungen galvanischer Ströme dar, und insbesondere der Metallreductionen. Es eignet sich deshalb die Darstellung des Lithiums zu einem Collegienversuche. Bei der Anstellung desselben verfährt man wie folgt: Reines Chlorlithium wird in einem dickwandigen kleinen Porzellantiegel über der doppelten Weingeist- oder Gaslampe geschmolzen, und in das geschmolzene Chlorür die Pole einer aus vier bis sechs Elementen bestehenden Bunsen'schen Batterie eingesenkt. Das eine Polende besteht aus einer aus Cokes gefeilten Spitze, das andere aus einem stricknadeldicken Eisendrahte. Der Strom geht von der Kohlenspitze durch das geschmolzene Chlorür in den Eisendraht. Schon nach wenigen Secunden bildet sich an letzterem ein silberweisser Regulus, der nach etwa drei Minuten bereits die Grösse einer kleinen Erbse erreicht hat. Mittelst eines kleinen eisernen Spatels wird der Regulus sammt dem darin stehenden Poldrahte herausgehoben, der Poldraht aus dem noch flüssigen Regulus entfernt, und letzterer unter Steinöl von dem Spatel mittelst eines Messers oder dgl. abgelöst. Auf diese Weise lässt sich, da man diese Operation alle drei Minuten wiederholen kann, in kurzer Zeit eine ganze Unze Lithium reduciren.

Statt eines Porzellantiegels kann man auch einen Thonpfeifenkopf anwenden. Man spannt selben in einen Halter, füllt den Kopf mit Chlorlithium, schmilzt dieses, und bringt nun in selben durch das Rohr eine Stricknadel, die mit dem einen Poldrahte in Verbindung steht, während man den andern Pol, aus der Cokesspitze bestehend, durch die Mündung des Kopfes in das Chlorür einsenkt. Fig. 140 veranschaulicht die Vorrichtung.

Fig. 140.



Digitized by Google

Durch Methoden, ähnlich denjenigen, die man zur Reduction des Kaliums und Natriums anwendet, das Lithium zu gewinnen, ist bisher nicht gelungen.

Geschichtliches. Das Lithiumoxyd wurde 1817 von Arfvedson entdeckt. Das Metall selbst wurde, wie es scheint, schon 1822 von Brande aus dem Oxyde durch einen elektrischen Strom abgeschieden, allein es blieben die Eigenschaften desselben bis 1855 so gut wie unbekannt. In diesem Jahre aber wurden seine Gewinnung und seine Eigenschaften von Bunsen und Matthiessen genau studirt; ihnen gelang es erst, das Metall mit Sicherheit leicht und in grösserer Menge abzuscheiden. Geschichtliches.

Verbindungen des Lithiums.

Lithium und Sauerstoff.

Man nimmt zwei Oxyde des Lithiums an: das Lithiumoxyd, Lithion oder Lithon: LiO, und das Lithiumsuperoxyd. Keines von beiden aber ist im reinen Zustande bekannt, und vom Lithiumsuperoxyd ist auch die Formel noch nicht festgestellt. Das Lithiumoxydhydrat oder Lithionhydrat: LiO,HO, stellt eine weisse, durchsichtige, schon unter der Rothgluth schmelzende Masse dar, welche im Allgemeinen mit dem Kali- und Natronhydrat grosse Aehnlichkeit hat, aber an der Luft nicht zerfliesslich und in Wasser weniger löslich ist. Lithion.

Verbindungen des Lithiumoxydes mit Säuren. Lithionsalze.

Sind meist farblos, leichter schmelzbar als die entsprechenden Kali- und Natronsalze, feuerbeständig, grossentheils in Wasser löslich (das kohlensaure und phosphorsaure Lithion schwierig), und färben die Weingeist- und Löthrohrflamme schön carminroth. Wegen der Schwerlöslichkeit des kohlensauren und phosphorsauren Lithions werden die Auflösungen der übrigen Lithionsalze in concentrirtem Zustande durch kohlensaures Ammoniak und durch phosphorsaures Natron gefällt. Lithionsalze.

Die Lithionsalze finden sich in der Natur ziemlich sparsam, und wurden bisher nur im Mineralreiche gefunden. Wahrscheinlich an Kieselsäure gebunden findet sich das Lithion im Petalit, Triphan, Lepidolith und Turmalin, an Phosphorsäure gebunden im Triphylin und Amblygonit. Ausserdem ist Lithion in zahlreichen Mineralwässern in geringer Menge gefunden.

Kohlensaures Lithion: LiO,CO_2. Weisse Masse, bei dunkler Rothgluth schmelzend, schwach, aber deutlich alkalisch schmeckend und Kohlensaures Lithion.

Digitized by Google

reagirend, bedarf 100 Thle. Wasser zur Lösung. Kann beim langsamen Abdampfen auch krystallisirt erhalten werden.

Salpetersaures Lithion.

Salpetersaures Lithion: LiO,NO_5. Rhombische, an der Luft zerfliessliche Säulen von salpeterähnlichem Geschmack.

Schwefelsaures Lithion.

Schwefelsaures Lithion: $LiO,SO_3 + aq$. Glänzende, rhombische, in Wasser leicht lösliche Säulen. Beim Erhitzen verknistern sie und verlieren ihr Krystallwasser. Auch ein saures Salz kann dargestellt werden.

Phosphorsaures Lithion.

Phosphorsaures Lithion: $3\,LiO,PO_5 + aq$. Weisses, schweres, körniges Krystallpulver, welches bei 100° C. sein Krystallwasser vollständig verliert. Bedarf zur Lösung 2539 Thle. reinen, und 3920 Thle. ammoniakhaltigen Wassers.

Haloidsalze des Lithiums.

Lithium und Salzbildner.

Haloidsalze des Lithiums.

Chlorlithium.

Chlorlithium: LiCl. Krystallisirt in Würfeln, ist leicht schmelzbar, schmeckt salzig wie Kochsalz, und zerfliesst an der Luft. In offenen Gefässen erhitzt, verliert es etwas Chlor, und verflüchtigt sich in der Weissglühhitze. Das Chlorlithium dient zur elektrolytischen Darstellung des Lithiums.

Ueber die Verbindungen des Lithiums mit Schwefel, Selen u. s. w. vgl. die grösseren Handbücher.

Anhang zu den Metallen der Alkalien.

Ammonium: NH_4.

Entwickelung der Ammoniumtheorie.

Bereits S. 152 wurde erwähnt, dass sich der Stickstoff mit dem Wasserstoff in nicht weniger wie vier Verhältnissen zu vereinigen vermöge. Eine dieser Verbindungen: das Ammoniak, haben wir bereits dort abgehandelt, die beiden ersten, das Imid und Amid, werden zweckmässig erst in der organischen Chemie besprochen, das Ammonium dagegen findet als Anhang zu den Metallen der Alkalien seine passende Stelle, aus Gründen, die wir nun näher entwickeln wollen.

Die wässrige Auflösung des Ammoniaks verhält sich wie ein Oxydhydrat eines Alkalimetalls.

Wir haben bereits auseinandergesetzt, dass die wässrige Auflösung des Ammoniakgases: das sogenannte caustische Ammoniak, oder der Ammoniakliquor, eine laugenhaft schmeckende, caustisch, d. h. ätzend wirkende, und energisch basisch oder alkalisch reagirende, d. h. geröthetes Lackmus bläuende und Curcuma bräunende Flüssigkeit darstelle, sonach Eigenschaften besitze, welche, abgesehen von dem Mangel an Feuerbeständigkeit, ganz mit denen der caustischen Alkalien, oder der Oxydhydrate der Alkalimetalle zusammenfallen. Dem caustischen

Digitized by Google

Ammoniak kommt aber überdies noch die Fähigkeit zu, Säuren genau so und ebenso vollständig zu neutralisiren, als dies die caustischen Alkalien thun. Neutralisirt man eine beliebige Säure durch caustisches Ammoniak, und dampft die neutralisirte Flüssigkeit vorsichtig ab, so erhält man eine Krystallisation, welche alle Eigenschaften der sogenannten Salze zeigt, und zwar der Salze der Alkalien im Allgemeinen und der des Kalis insbesondere, insofern nämlich die so aus der Neutralisation von Säuren mit Ammoniak entstehenden Salze mit den correspondirenden Kalisalzen isomorph sind. Die wässrige Auflösung des Ammoniaks verhält sich sonach in allen Stücken wie ein Oxydhydrat eines Alkalimetalls, obgleich seiner Zusammensetzung nach eine Analogie mit letzterem in keiner Weise besteht. So schwierig es daher auf den ersten Blick scheinen mag, die Verhältnisse des Ammoniaks und seiner Verbindungen auf eine consequente Weise mit der Theorie der Alkalimetalle und ihrer Salze in Einklang zu bringen, so hat man dies doch zu thun versucht, gestützt auf wichtige Thatsachen, die nun folgende sind:

Wir haben bereits auseinandergesetzt, dass, wenn eine Säure, d. h. ein Säurehydrat, sich mit einer Base zu einem Salze vereinigt, dabei das Hydratwasser der Säure abgeschieden wird. Wenn aber das Ammoniak sich mit einem Säurehydrat zu einem Salze vereinigt, so findet dabei eine Abscheidung des Hydratwassers nicht statt, sondern es bleibt das Hydratwasser der Säure im Salze. Durch Neutralisation von Wasserstoffsäuren mit basischen Metalloxyden entstehen Haloidsalze, und es tritt der Sauerstoff des Metalloxydes mit dem Wasserstoff der Wasserstoffsäure als Wasser aus. Das Ammoniak vereinigt sich aber auch mit den Wasserstoffsäuren ohne Abscheidung von Wasser, und es scheint demnach, als ob die Wasserstoffsäuren als solche sich mit dem Ammoniak verbänden. Wir haben demnach hier einen sehr wesentlichen Unterschied in dem Verhalten des Ammoniaks gegen Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren gegenüber dem entsprechenden Verhalten der Metalloxyde.

Wenn sich Ammoniak mit Säurehydraten vereinigt, so wird das Hydratwasser der Säure nicht abgeschieden.

Auch mit den Wasserstoffsäuren vereinigt sich das Ammoniak ohne Abscheidung von Wasser

Durch Neutralisation von Kaliumoxyd mit Schwefelsäurehydrat erhalten wir schwefelsaures Kali und Wasser:

$$KO + SO_3,HO = KO,SO_3 + HO.$$

Durch Neutralisation von Kaliumoxyd mit Chlorwasserstoffsäure erhalten wir Chlorkalium und Wasser:

$$KO + HCl = KCl + HO.$$

Durch Neutralisation von Ammoniak mit Schwefelsäure dagegen erhalten wir schwefelsaures Ammoniak:

$$NH_3,SO_3,HO,$$

und durch Neutralisation von Ammoniak mit Chlorwasserstoffsäure chlorwasserstoffsaures Ammoniak:

$$NH_3,HCl.$$

Man hat Gründe, die Existenz einer Verbindung: NH_4, des Ammoniums anzunehmen.

Nun hat man aber gewichtige Gründe, anzunehmen, dass auch eine Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff bestehe, die auf 1 Aeq. Stickstoff 4 Aeq. Wasserstoff enthält, und deren Formel demnach:

Digitized by Google

NH_4

wäre.

Das Ammonium verhält sich wie ein Metall.

Diese Verbindung: das Ammonium, ist zwar nicht im freien Zustande bekannt, wohl aber in Verbindung mit Quecksilber, in welchem sie alle Eigenschaften eines Amalgams, d. h. einer Legirung von Quecksilber, besitzt, und mit den Amalgamen des Natriums und Kaliums überraschende Uebereinstimmung zeigt. Es stellt dieses Ammoniumamalgam eine metallglänzende Masse dar, von der Farbe des Quecksilbers, zuweilen in Krystallen zu erhalten, und bei gewöhnlicher Temperatur von Butterconsistenz. Wird das Ammoniumamalgam sich selbst überlassen, so zerfällt es in Quecksilber und Ammoniak- und Wasserstoffgas, und zwar in solchen Raumverhältnissen, dass man das Ammonium eben nach der Formel NH_4 zusammengesetzt betrachten kann.

Aus diesen merkwürdigen Thatsachen folgt, dass die Verbindung NH_4, das Ammonium, ein metallähnlicher Stoff sein müsse, da er sich mit Quecksilber gleich Metallen amalgamirt, und wir hätten sonach hier die bemerkenswerthe Anomalie, dass ein zusammengesetzter Körper sich wie ein einfacher verhalten kann, dass es, wenn man will, zusammengesetzte Metalle gebe. Man erhält das Ammoniumamalgam, indem man den galvanischen Strom durch Quecksilber und Ammoniak in der Weise gehen lässt, dass sich der negative Pol im Quecksilber, welches unter Ammoniakflüssigkeit liegt, und der positive Pol in letzterer befindet. Ammoniak nimmt dabei durch Wasserzersetzung gebildeten Wasserstoff auf, und wird zu Ammonium, welches sich sogleich mit dem Quecksilber zu Amalgam vereinigt, während der Sauerstoff des zersetzten Wassers am positiven Pole frei wird. Auch auf die Weise kann man Ammoniumamalgam erhalten, dass man Natriumamalgam mit chlorwasserstoffsaurem Ammoniak in Berührung bringt. Die Formel des chlorwasserstoffsauren Ammoniaks ist:

$$NH_3, HCl.$$

NH_3, HCl nun und Hg, Na geben:

$$NaCl \text{ und } NH_4, Hg.$$

Nach der Ammoniumtheorie ist das Oxyd des Ammoniums im wässrigen Ammoniak enthalten.

Ist nun nach den gegebenen Erläuterungen es so gut wie gewiss, dass NH_3 Wasserstoff aufzunehmen und zu NH_4, d. h. Ammonium, einem metallähnlichen Stoffe, zu werden vermag, so liegt ebenso gut die Möglichkeit vor, dass dieses Ammonium sich mit Sauerstoff zu einem Metalloxyde, dem Ammoniumoxyde, NH_4O, zu vereinigen vermöge, dessen basische Natur ebenso ausgebildet wäre, wie die des Natrons oder Kalis, und welches sich von diesen Oxyden im Wesentlichen nur dadurch unterscheiden würde, dass das darin enthaltene Metall kein einfacher Körper wäre, sondern ein zusammengesetzter, aber sich wie ein einfacher verhaltender.

Nimmt man die Existenz eines solchen Ammoniumoxydes an, so ist dieses im caustischen Ammoniak enthalten, und es würde sich überall da,

Digitized by Google

wo Ammoniak mit Wasser zusammenkommt, sei dies nun freies, oder Hydratwasser von Säuren, Ammoniumoxyd bilden.

NH_3 und HO würden sich umsetzen zu:

$$NH_4O.$$

Der Ammoniakliquor wäre demnach eine Auflösung von $(NH_4)O$, HO, d. h. Ammoniumoxydhydrat in Wasser.

NH_3 und SO_3, HO würden sich umsetzen in:

$$(NH_4)O, SO_3,$$

d. h. zu schwefelsaurem Ammoniumoxyd.

Nach dieser Theorie, welche die Ammoniumtheorie heisst, wären die Ammoniaksalze Ammoniumoxydsalze. Nach dieser Theorie vereinigten sich ferner die Wasserstoffsäuren mit dem Ammoniak nicht als solche, sondern in der Art, dass der Wasserstoff der Wasserstoffsäuren mit dem Ammoniak Ammonium bildete, während der Salzbildner sich mit dem so gebildeten Ammonium zu einem Haloidsalze vereinigte.

Alle Ammoniaksalze mit Sauerstoffsäuren sind Ammoniumoxydsalze.

NH_3 und Chlorwasserstoff, HCl, würden sich zu NH_4Cl, d. h. Chlorammonium, umsetzen.

Alle Ammoniaksalze mit Wasserstoffsäuren sind Haloidsalze des Ammoniums.

Nach der Ammoniumtheorie sind alle Ammoniaksalze Ammoniumoxydsalze, und Haloidsalze des Ammoniums. Wenn sich Ammoniak mit einer Sauerstoffsäure zu einem Salze vereinigt, so geschieht dies in der Weise, dass die Elemente des Hydratwassers der Säure mit dem Ammoniak Ammoniumoxyd bilden. Mit den Wasserstoffsäuren vereinigt sich das Ammoniak in der Art, dass der Wasserstoff der Säure mit dem Ammoniak Ammonium bildet.

Ebenso wie bei jener Theorie, zu Folge deren alle Säuren Wasserstoffsäuren wären (vgl. S. 126) handelt es sich auch bei der Ammoniumtheorie nicht um die Zahl, das Gewichtsverhältniss oder die Qualität der Elemente der betreffenden Verbindungen, sondern einfach um die Art, wie man sich diese Elemente gruppirt denkt; hier wie dort führt die Theorie zur Annahme zusammengesetzter Körper, die sich wie einfache verhalten, und hier wie dort ist der Zweck eine Consequenz der Anschauung in der Betrachtung in ihren Eigenschaften sich sehr ähnlicher Verbindungen.

Die Theorie des Ammoniums wird durch die zusammengesetzten Radicale der organischen Chemie gestützt.

Während nach der Ammoniumtheorie die Ammoniaksalze Sauerstoffsalze sind von einem Typus, der von dem der gewöhnlichen Sauerstoffsalze nicht abweicht, böten sie ohne Zugrundelegung dieser Theorie eine mit der Theorie der Salze nicht zu vereinbarende Anomalie dar. Andererseits aber ist auch nicht zu verkennen, dass die Annahme eines Metalls, welches ein zusammengesetzter und aus zwei Metalloiden bestehender Körper wäre, auch eine Anomalie ist, und durch selbe die Einfachheit der übrigen Metalle, wenn man consequent sein will, gewissermassen in Frage gestellt wird. Wir werden aber später, in der organischen Chemie, sehen, dass das Ammonium, welches als zusammengesetzter sich wie ein einfacher verhaltender Körper in der anorganischen Chemie eine Anomalie ist, in der Constitution organischer Körper eine sehr mächtige

Digitized by Google

Stütze findet, denn bei diesen wird die Anomalie, dass sich zusammengesetzte Körper wie einfache verhalten, zur Regel, und wir werden dort eine Menge solcher Körper, sogenannte zusammengesetzte Radicale, kennen lernen. Zu den organischen Körpern, und namentlich zu einer gewissen Classe derselben, stehen das Ammoniak und Ammonium in einer sehr nahen und merkwürdigen Beziehung, auf die wir am geeigneten Orte zurückkommen werden.

Schematische Zusammensetzung der Formeln.

Zur übersichtlichen Erläuterung der obigen Theorien lassen wir eine Gegenüberstellung der Formeln einiger Ammoniakverbindungen nach der Ammoniak- und Ammoniumtheorie folgen:

NH_3, HO Ammoniak,	$(NH_4)O$ Ammoniumoxyd, $(NH_4)O, HO$ Ammoniumoxydhydrat, Ammoniakliquor,
NH_3, SO_3, HO Schwefelsaures Ammoniak,	NH_4O, SO_3 Schwefelsaures Ammoniumoxyd,
NH_3, NO_5, HO Salpetersaures Ammoniak,	NH_4O, NO_5 Salpetersaures Ammoniumoxyd,
NH_3, HCl Chlorwasserstoffsaures Ammoniak,	$(NH_4)Cl$ Chlorammonium,
NH_3, HS Schwefelwasserstoff-Ammoniak,	$(NH_4)S$ Schwefelammonium

u. s. w.

Geschichtliches. Die Ammoniumtheorie wurde von Berzelius entwickelt, nachdem sie bereits früher von Ampère versucht war.

Verbindungen des Ammoniumoxyds mit Säuren. Ammoniaksalze.

Ammoniaksalze.

Alle Ammoniaksalze verflüchtigen sich in der Hitze entweder unzersetzt, oder unter Zersetzung. Sie sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, krystallisirbar, schmecken salzig-stechend, und lösen sich leicht in Wasser. Viele verlieren beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösung, einige schon beim blossen Liegen an der Luft einen Theil ihres Ammoniaks. Mit den Alkalien und anderen Metalloxyden stark basischen Charakters zusammengerieben oder erwärmt, entwickeln sie Ammoniak, erkennbar am Geruch und an der Bräunung von darüber gehaltenem Curcumapapier, sowie an der Eigenschaft, mit einer darüber gehaltenen flüchtigen Säure weisse Nebel zu bilden. Sie sind mit den Kalisalzen isomorph. Die Ammoniaksalze haben grosse Neigung mit anderen Sauerstoffsalzen Doppelsalze zu bilden.

Die Ammoniaksalze finden sich in der Natur ziemlich verbreitet, so in der Luft, im Seewasser, gewissen Mineralwässern, im Steinsalz gewisser Salinen, in der Dammerde und überall da, wo stickstoffhaltige thierische Stoffe: Leichen, Excremente, in Fäulniss und Verwesung übergehen. Ueber die Bildungsweisen der Ammoniaksalze vgl. die Bildung des Ammoniaks (S. 153). Eine sehr gewöhnliche Bildungsweise des Ammoniaks in Form von kohlensaurem Ammoniak ist die trockene Destillation stickstoffhaltiger thierischer Stoffe, und die Fäulniss des Harns. Die wichtigeren Ammoniaksalze sind folgende:

Kohlensaures Ammoniumoxyd: $2NH_4O,3CO_2$. Anderthalb kohlensaures Ammoniak.

Kohlensaures Ammoniumoxyd.

Weisse, durchscheinende, an der Luft leicht verwitternde und undurchsichtig werdende, nach Ammoniak riechende Krystallmasse, schon bei gelinder Wärme sich vollständig und unzersetzt verflüchtigend. In Wasser leicht löslich. An der Luft, oder in schlecht verwahrten Gefässen verwandelt es sich unter Verlust von Ammoniak in zweifach kohlensaures Ammoniak: NH_4O,CO_2,CO_2,HO: grosse, farblose, rhombische Prismen.

Das anderthalbkohlensaure Ammoniumoxyd ist das kohlensaure Ammoniak des Handels und der Pharmacie (*Ammonium carbonicum*), und wird unrein durch trockene Destillation von stickstoffhaltigen Thierstoffen: Horn, Klauen, Hufen, Lederabfällen, gewonnen. Das so gewonnene durch brenzliche Oele verunreinigte Salz führt in der Pharmacie die Namen: *Sal cornu cervi volatile*, Hirschhornsalz, oder *Ammonium carbonicum pyro-oleosum*, und wird zu ärztlichen Zwecken auch wohl künstlich durch Vermischen von reinem kohlensauren Ammoniak und brenzlichem Thieröl bereitet.

Sal cornu cervi volatile.

Rein erhält man das kohlensaure Ammoniak durch Sublimation eines Gemenges von 1 Thl. Chlorammonium und 2 Thln. kohlensaurem Kalk:

$$3NH_4Cl + 3CaO,CO_2 = 3CaCl + 2NH_4O,3CO_2 + NH_4O.$$

Auch durch Sublimation von schwefelsaurem Ammoniumoxyd und kohlensaurem Kalk, und durch Destillation von gefaultem Harn kann man kohlensaures Ammoniak gewinnen.

Schwefelsaures Ammoniumoxyd: NH_4O,SO_3.

Schwefelsaures Ammoniumoxyd.

Mit denen des schwefelsauren Kalis isomorphe, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Beim Erhitzen verwandelt es sich in schwefligsaures Ammoniumoxyd: NH_4O,SO_2, welches sublimirt, während Wasser und Stickstoff entweichen. Durch Zusatz von ebenso viel Schwefelsäure, als es bereits enthält, kann das schwefelsaure Ammoniumoxyd in das saure Salz: $NH_4O,SO_3 + SO_3,HO$ verwandelt werden. Man erhält

Digitized by Google

das schwefelsaure Ammoniumoxyd durch Sättigen von Ammoniak mit Schwefelsäure, im Grossen fabrikmässig durch Sublimation von kohlensaurem Ammoniak mit schwefelsaurem Kalk, oder auch als Nebenproduct bei der Leuchtgasbereitung aus Steinkohlen, indem man das viel Ammoniak enthaltende Leucht-Gas behufs der Reinigung durch Schwefelsäure leitet.

Salpetersaures Ammoniumoxyd: NH_4O, NO_5.

Salpetersaures Ammoniumoxyd.

Lange, farblose, sechsseitige Säulen von stechend scharfem Geschmack, in Wasser sehr leicht löslich, und schon beim Liegen an der Luft feucht werdend. Bei der Auflösung dieses Salzes in Wasser entsteht beträchtliche Kälte, daher es zu Kältemischungen Anwendung findet. Beim Erwärmen schmilzt es leicht und zerfällt bei fortgesetztem Erhitzen geradeauf in Wasser und Stickoxydul:

$$NH_4O, NO_5 = 4HO + 2NO.$$

Man wendet es daher zur Darstellung des Stickoxydulgases an.

Auf Kohle geworfen verpufft es mit röthlicher Flamme, daher der Name *Nitrum flammans*.

Dieses Salz findet sich in geringer Menge im Regenwasser nach Gewittern. Man erhält es durch Sättigen von kohlensaurem Ammoniak mit Salpetersäure, und Abdampfen zur Krystallisation, auch durch Einwirkung von activem Sauerstoff auf Ammoniak.

Phosphorsaures Ammoniumoxyd.

Phosphorsaures Ammoniumoxyd.

Die Phosphorsäure verbindet sich mit Ammoniumoxyd in mehreren Verhältnissen. Die wichtigste dieser Verbindungen ist das dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron entsprechende Salz:

$$2NH_4O, HO, PO_5, \text{ oder } \left.\begin{matrix} 2NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\} PO_5.$$

Grosse, klare, monoklinometrische Krystalle, in Wasser leicht löslich, und in der Hitze sich in sich verflüchtigendes Ammoniak und zurückbleibende Phosphorsäure zersetzend. Setzt man zu einer Lösung des Salzes noch so viel Phosphorsäure, als es bereits enthält, so krystallisirt das saure phosphorsaure Ammoniumoxyd: $\left.\begin{matrix} NH_4O \\ 2HO \end{matrix}\right\} PO_5$. Beide Salze sind den entsprechenden Kalisalzen isomorph.

Phosphorsaures Natron-Ammoniak. Phosphorsalz.

Phosphorsaures Natron-Ammoniumoxyd: $\left.\begin{matrix} NH_4O \\ HO \\ NaO \end{matrix}\right\} PO_5$.

Dieses Salz krystallisirt mit 8 Aeq. Krystallwasser in wohlausgebildeten, glänzenden, monoklinometrischen Krystallen. Beim Erwärmen ver-

Digitized by Google

liert es sein sämmtliches Krystallwasser, dann sein Ammoniak und basisches Wasser, so dass metaphosphorsaures Natron zurückbleibt. Man kann dieses Salz durch Abdampfen von gefaultem Harn gewinnen, in dem es in reichlicher Menge enthalten ist; auch aus einem Gemische der Lösungen von phosphorsaurem Natron und Salmiak krystallisirt es.

Es wird in der analytischen Chemie unter dem Namen Phosphorsalz zu Löthrohrversuchen angewendet.

Verbindungen des Ammoniums mit Salzbildnern. Haloidsalze des Ammoniums.

Haloidsalze des Ammoniums.

Ihr allgemeiner Charakter ist der der Ammoniaksalze überhaupt. Sie sind farblos, krystallisiren in Würfeln oder Octaëdern, und sind unzersetzt flüchtig. Sie haben einen stechend salzigen Geschmack. Starke Basen machen daraus das Ammoniak frei. Das wichtigste von den Haloidsalzen des Ammoniums ist das

Chlorammonium, NH_4Cl.

Salmiak. *Sal Ammoniacum.* Salzsaures Ammoniak.

Chlorammonium.

So wie der Salmiak in den Handel kommt, stellt er entweder ein weisses Krystallpulver, oder durch Sublimation erhaltene runde, durchscheinende zähe weisse Kuchen von faserig krystallinischem Gefüge dar. Er krystallisirt in Octaëdern, die gewöhnlich faserig aneinander gereiht sind, wodurch das faserige Gefüge, und die schwere Pulverisirbarkeit der Salmiakkuchen bedingt ist.

Der Salmiak schmeckt scharf, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in Würfeln und Octaëdern. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich vollständig und unzersetzt und ohne zu schmelzen, und kann daher durch Sublimation gereinigt werden.

Das Chlorammonium ist bisher nur selten im Mineralreiche als vulkanisches Sublimat auf der Oberfläche und in den Spalten und Höhlungen der Laven gefunden. Auch in einigen thierischen Se- und Excreten, so im Speichel, den Thränen, dem Harn, im Magensafte der Wiederkäuer sind geringe Mengen davon gefunden.

Wegen der technischen Wichtigkeit des Salmiaks — derselbe ist ein geschätztes Arzneimittel, dient zur Bereitung des caustischen Ammoniaks (daher der ältere Name Salmiakgeit für letzteres Präparat), des kohlensauren Ammoniaks, findet in der Färberei Anwendung u. dgl. m. — wird derselbe gegenwärtig im grossen Maassstabe fabrikmässig dargestellt.

Früher wurde aller Salmiak aus Egypten bezogen, wo er aus dem durch die Verbrennung von getrocknetem Kameelmist erhaltenen Russ, der sehr reich daran ist, durch Sublimation des letzteren gewonnen wurde.

Digitized by Google

Gegenwärtig aber wird der Salmiak in Europa bereitet, und zwar gewöhnlich aus dem durch trockene Destillation von Thierstoffen erhaltenen kohlensauren Ammoniak durch Sättigung desselben mit Chlorwasserstoffsäure, Abdampfen und Sublimiren, oder auch als Nebenproduct in den Leuchtgasfabriken, indem man das an Ammoniak reiche Gas durch Salzsäure leitet, endlich auch wohl durch Ueberführung des schwefelsauren Ammoniaks in Salmiak, indem man ersteres mit Kochsalz versetzt, und sublimirt. Es sublimirt Salmiak und schwefelsaures Natron bleibt im Rückstand:

$$(NH_4O, SO_3 + NaCl = NaO, SO_3 + NH_4Cl).$$

Verbindungen des Ammoniums mit Schwefel.

Schwefelammonium: NH_4, S.

Schwefelammonium.

Diese dem Einfach-Schwefelkalium correspondirende Verbindung stellt farblose, nadelförmige Krystalle von alkalischer Reaction dar, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzen, indem sie einen Theil ihres Ammoniaks verlieren. Das Schwefelammonium ist gleich dem Schwefelkalium eine starke Salzbasis, und vereinigt sich mit Sulfiden und elektronegativen Schwefelmetallen zu Sulfosalzen.

In Lösung erhält man das Schwefelammonium, wenn man wässriges caustisches Ammoniak in zwei gleiche Theile theilt, den einen mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und dann den andern hinzufügt. In Krystallen erhält man die Verbindung, wenn man 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas mit etwas mehr wie 2 Vol. Ammoniakgas bei sehr niederer Temperatur (— 18° C.) vermischt.

Ammoniumsulfhydrat: $NH_4, S.HS$.

Ammoniumsulfhydrat.

Farblose, sehr flüchtige, durchdringend nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riechende, an der Luft sich rasch gelb färbende Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung ist anfangs farblos, färbt sich aber an der Luft ebenfalls rasch gelb.

Man erhält das Ammoniumsulfhydrat in Krystallen durch Vereinigung von gleichen Volumina Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgas bei starker Abkühlung, oder wenn man durch eine Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Alkohol trockenes Schwefelwasserstoffgas leitet. In Lösung erhält man diese Verbindung, wenn man caustischen Ammoniakliquor mit Schwefelwasserstoffgas sättigt. Die so erhaltene Lösung ist es, die unter dem Namen Schwefelammonium in der analytischen Chemie eine häufige Anwendung findet, und zur Erkennung und Scheidung der Metalle unentbehrlich ist.

Digerirt man Sulfide oder elektronegative Schwefelmetalle mit Am-

Digitized by Google

moniumsulfhydrat (Schwefelammonium der Laboratorien), so wird der Schwefelwasserstoff frei und es bilden sich Sulfosalze. Sei das Sulfid Schwefelarsen, AsS_3, so ist der Vorgang ausgedrückt durch nachstehende Formelgleichung:

$$NH_4S, HS + AsS_3 = NH_4S, AsS_3 + HS.$$

II. Metalle der alkalischen Erden.

Baryum, Ba. Strontium, Sr. Calcium, Ca. Magnesium, Mg.

Allgemeiner Charakter. Von ausgezeichnetem Metallglanze, goldgelb oder weiss, bei gewöhnlicher Temperatur hart, ductil, können zu Drähten ausgezogen und zu Blättchen ausgeschlagen werden, lassen sich feilen und schmelzen erst in der Rothglühhitze. Schwerer wie Wasser (specif. Gew. 1,57 — 2,5), laufen an feuchter Luft an, halten sich aber in trockener ziemlich unverändert. Das Wasser zersetzen sie schon bei gewöhnlicher Temperatur (Magnesium erst bei 30° C.) unter heftiger Wasserstoffgasentwickelung. An der Luft erhitzt, verbrennen sie mit glänzendem Lichte zu Oxyden und auch mit Chlor und Schwefel vereinigen sie sich beim Erwärmen unter Feuererscheinung. Allgemeiner Charakter der Metalle der alkalischen Erden.

Die Oxyde dieser Metalle heissen alkalische Erden, und zwar weil sie in ihren Eigenschaften sich einerseits den Alkalien, andererseits aber den eigentlichen Erden (Oxyde der Metalle der nächsten Gruppe) anschliessen. Sie sind starke Salzbasen und vereinigen sich mit Wasser unmittelbar zu Hydraten, den caustischen alkalischen Erden. Diese haben einen ätzenden laugenhaften Geschmack, der aber weniger ausgesprochen ist, wie bei den caustischen Alkalien, und sind in Wasser, wenngleich schwieriger wie die Hydrate der Alkalien, löslich (Magnesiumoxydhydrat beinahe unlöslich). Die Lösungen reagiren alkalisch. Die Hydrate der alkalischen Erden sind feuerbeständig und verlieren in der Glühhitze ihr Wasser nicht. Sie ziehen aus der Luft Kohlensäure an. Die Salze der alkalischen Erden sind nur zum Theil in Wasser löslich. Die neutralen kohlensauren und phosphorsauren Salze sind in Wasser unlöslich, es werden daher die löslichen Salze durch phosphorsaure und kohlensaure Alkalien gefällt. Die Oxyde dieser Metalle heissen alkalische Erden.

Baryum.

Symb. Ba. Aeq. 68,5. Specif. Gewicht: nicht bestimmt.

Das Baryum ist noch wenig gekannt. Es wurde bisher nur in Gestalt eines gelben, metallglänzenden Pulvers erhalten, welches sich an der Eigenschaften.

Digitized by Google

Luft rasch oxydirt und das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Bildet mit Platin eine gelbe spröde Legirung.

Vorkommen. Vorkommen. Findet sich als solches in der Natur nicht. Von dem Vorkommen seiner Verbindungen wird bei diesen die Rede sein.

Darstellung. Darstellung. Wurde bisher nur auf elektrolytischem Wege aus Chlorbaryum von Bunsen und Matthiessen erhalten. Die Verbindungen des Baryums sind durch ein sehr bedeutendes specifisches Gewicht ausgezeichnet, woher auch (von *βαρύς*, schwer) der Name Baryum und Baryt abgeleitet ist.

Verbindungen des Baryums.

Baryum und Sauerstoff.

Verbindungen des Baryums. Es sind zwei Oxyde des Baryums bekannt:

		Baryum.		Sauerstoff.
BaO	= Baryumoxyd	68,5	:	8
BaO_2	= Baryumsuperoxyd . .	68,5	:	16

Baryumoxyd: BaO.

Syn. Baryt.

Baryumoxyd. Grauweisse, zerreibliche, erdige Masse von ätzendem Geschmack und alkalischer Reaction. In gewöhnlicher Hitze unschmelzbar, viermal so schwer wie Wasser. Verbindet sich mit Wasser unmittelbar und unter heftiger Erhitzung zu Hydrat. Wird in Chlorwasserstoffgas erhitzt glühend unter Bildung von Chlorbaryum.

Das Baryumoxyd findet sich als solches in der Natur nicht, sondern wird durch Glühen des salpetersauren Baryumoxydes erhalten.

Baryumoxyd und Wasser.

Baryumoxydhydrat: BaO, HO.

Barythydrat, Aetzbaryt, caustischer Baryt.

Barythydrat. Baryumoxyd mit Wasser befeuchtet, verbindet sich damit unter sehr starker Erhitzung, und zerfällt dabei zu einem weissen Pulver, dem Barythydrat. Dasselbe schmilzt in gelinder Glühhitze und zieht aus der Luft Kohlensäure an, indem sich kohlensaurer Baryt bildet. Verliert auch durch das heftigste Glühen sein Hydratwasser nicht. In kochendem Wasser ist das Barythydrat leicht löslich. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung scheidet sich krystallisirtes Barythydrat in Blättern oder grossen prismatischen Krystallen mit 10 Aeq. Krystallwasser:

$$BaO, HO + 10\ aq.,$$

ab. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser und verwandeln sich dadurch in das pulverförmige.

Die Auflösung des Barythydrats in Wasser führt den Namen Barytwasser. Sie reagirt und schmeckt alkalisch, und überzieht sich an der Luft mit einem weissen Häutchen von kohlensaurem Baryt, indem sie aus der Luft Kohlensäure anzieht, welche sich mit dem Baryt zu unlöslichem kohlensaurem Baryt vereinigt. Auf diese Weise wird durch blosses Stehen an der Luft aus der Lösung allmählich aller Baryt als kohlensaurer Baryt niedergeschlagen.

Darstellung. Das Barythydrat erhält man durch Befeuchten des Baryumoxyds mit Wasser, gewöhnlich aber aus dem schwefelsauren Baryt, indem man diesen durch Glühen mit Kohle, die als Reductionsmittel wirkt, in Schwefelbaryum verwandelt: Darstellung.

$$(BaO, SO_3 + 4\,C = 4\,CO + BaS),$$

und die Lösung des letzteren in Wasser mit Kupferoxyd kocht, wobei sich Schwefelkupfer bildet, welches sich als unlöslich abscheidet, während das Barythydrat sich beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung in Krystallen abscheidet: ($BaS + CuO + HO = BaO, HO + CuS$). Am einfachsten erhält man den Aetzbaryt durch starkes Glühen eines Gemenges von kohlensaurem Baryt, Kohle und Stärkekleister, und Auskochen der Masse mit Wasser.

Baryumsuperoyd: BaO_2.

Graue, erdige Masse, mit Wasser zu einem Hydrat zerfallend. Beim Erhitzen verliert es einen Theil seines Sauerstoffs und verwandelt sich in Baryumoxyd. Auch beim Kochen mit Wasser verliert es Sauerstoff und wird in Barythydrat verwandelt. Mit verdünnten Säuren liefert es Barytsalze und Wasserstoffsuperoxyd (vergl. S. 118): Baryumsuperoxyd.

$$BaO_2 + SO_3, HO = BaO, SO_3 + HO_2.$$

Hierauf beruht die Darstellung des Wasserstoffsuperoxydes.

Man erhält das Baryumsuperoxyd durch gelindes Glühen von reinem Baryumoxyd in Sauerstoffgas.

Verbindungen des Baryumoxydes mit Säuren. Barytsalze.

Die Barytsalze sind meist in Wasser unlöslich, lösen sich aber alle, mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts, in verdünnter Salz- und Salpetersäure auf. Sie sind farblos, besitzen alle ein sehr bedeutendes specifisches Gewicht, und werden beim Glühen meist zersetzt. Die löslichen Barytsalze sind giftig, einige davon ertheilen der Weingeistflamme eine gelbgrüne Färbung. Barytsalze. Die löslichen Barytsalze sind giftig.

Digitized by Google

Die Barytsalze werden aus ihren Auflösungen durch schwefelsaure Salze und Schwefelsäure gefällt.

Im Mineralreiche finden sich Barytsalze in einigen Mineralien, und geringe Mengen davon in gewissen Mineralwässern. Neuerlichst hat man Barytsalze auch in Pflanzenaschen aufgefunden.

Die wichtigeren Barytsalze sind folgende:

Kohlensaurer Baryt: BaO, CO_2.

Kohlensaurer Baryt.

Künstlich durch Fällung eines löslichen Barytsalzes mit kohlensaurem Natron dargestellt, weisses, amorphes, erdiges, geschmack- und geruchloses Pulver. Verliert beim heftigen Glühen die Kohlensäure, löst sich nicht in Wasser, wohl aber in kohlensäurehaltigem, als saurer kohlensaurer Baryt. Ist giftig. Findet sich im Mineralreiche krystallisirt als Witherit (Kernform: gerade Rhombensäule).

Findet sich im Mineralreiche als Witherit.

Schwefelsaurer Baryt: BaO, SO_3.

Schwefelsaurer Baryt.

Künstlich durch Fällung eines löslichen Barytsalzes mit Schwefelsäure dargestellt, weisses, erdiges, sehr schweres, geschmack- und geruchloses Pulver, beinahe vollkommen unlöslich in Wasser und in Säuren. Wegen der Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts werden auch die kleinsten Mengen von Schwefelsäure in einer Flüssigkeit durch Barytsalze angezeigt, indem sich schwefelsaurer Baryt bildet und als Niederschlag abscheidet. Man benutzt daher lösliche Barytsalze in der analytischen Chemie zur Entdeckung der Schwefelsäure, und umgekehrt Schwefelsäure und lösliche schwefelsaure Salze zur Entdeckung des Baryts.

Findet sich im Mineralreiche als Schwerspath.

Im Mineralreiche findet sich der schwefelsaure Baryt krystallisirt als Schwerspath in gewöhnlich sehr grossen, wohlausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems. Specifisches Gewicht 4,3 — 4,5.

Durch Glühen mit Kohle, Kohlenoxyd oder Wasserstoff wird der schwefelsaure Baryt zu Schwefelbaryum reducirt, durch Glühen mit kohlensauren Alkalien geht er in kohlensauren Baryt über:

$$(BaO, SO_3 + NaO, CO_2 = BaO, CO_2 + NaO, SO_3),$$

weniger vollständig erfolgt diese Umsetzung durch Kochen mit den Lösungen kohlensaurer Alkalien.

Salpetersaurer Baryt: BaO, NO_5.

Salpetersaurer Baryt.

Weisse, glänzende, in Wasser leicht lösliche octaëdrische Krystalle. In Wasser leicht löslich, ist er in Säuren und säurehaltigem Wasser viel weniger löslich, in Salpetersäure beinahe ganz unlöslich. Aus der wässrigen Lösung des salpetersauren Baryts wird derselbe daher durch Zusatz von Salpetersäure als krystallinisches Pulver gefällt. Durch

Glühen verwandelt er sich in Baryumoxyd, indem die Salpetersäure ausgetrieben wird. Sehr giftig.

Wird erhalten durch Sättigen von kohlensaurem Baryt mit Salpetersäure, oder durch Zersetzung des Schwefelbaryums mit Salpetersäure:

$$(BaS + NO_5, HO = BaO, NO_5 + HS).$$

Phosphorsaurer Baryt: $2\,BaO, HO, PO_5$.

Phosphorsaurer Baryt.

Dieses Salz erhält man durch Fällung eines löslichen Barytsalzes mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron als weissen, schweren krystallinischen Niederschlag. In Wasser unlöslich, in Salz- und Salpetersäure aber löslich.

Chlorsaurer Baryt: BaO, ClO_5.

Chlorsaurer Baryt.

Wasserhelle säulenförmige Krystalle von herbem und stechendem Geschmack, in Wasser leicht löslich, ertheilt den Flammen eine schön grüne Farbe und verpufft mit brennbaren Körpern sehr heftig. Entwickelt beim Erhitzen Sauerstoffgas. Wird am einfachsten durch Sättigung von wässriger Chlorsäure mit Barytwasser, oder kohlensaurem Baryt erhalten.

Verbindungen des Baryums mit Salzbildnern.
Haloidsalze des Baryums.

Haloidsalze des Baryums.

Sie zeigen den allgemeinen Charakter der Haloidmetalle. Das Fluorbaryum ist in Wasser unlöslich. Das wichtigste von den Haloidsalzen des Baryums ist das

Chlorbaryum: $BaCl$.

Wasserfreies Chlorbaryum.

In wasserfreiem Zustande, wie man diese Verbindung durch Glühen von Baryumoxyd in Chlorgas, oder von Baryumoxyd in Chlorwasserstoffgas, oder endlich durch Erhitzen von wasserhaltigem Chlorbaryum erhält, stellt sie eine weisse, in starker Rothglühhitze schmelzende, in Wasser lösliche Masse dar. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt beim Abdampfen wasserhaltiges Chlorbaryum: $BaCl + 2\,HO$, in wasserhellen, luftbeständigen rhombischen Tafeln. Ist in Salzsäure unlöslich, besitzt einen bitterscharfen, ekel- und brechenerregenden Geschmack und ist sehr giftig.

Wasserhaltiges Chlorbaryum: $BaCl + 2\,aq.$

Das krystallisirte Chlorbaryum erhält man am einfachsten durch Sättigung einer Auflösung von Schwefelbaryum mit Salzsäure:

$$(BaS + HCl = BaCl + HS),$$

und Abdampfen.

Kieselfluorbaryum: $3\,BaFl, 2\,SiFl_3$.

Kieselfluorbaryum.

Mikroskopisch krystallinisches Pulver, sehr wenig löslich und beim Glühen in Fluorkieselgas und Fluorbaryum zerfallend. Entsteht beim Vermischen eines gelösten Barytsalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Auf diesem Verhalten der letzteren Säure gegen Barytsalze beruht die Unterscheidung des Baryts vom Strontian.

Verbindungen des Baryums mit Schwefel.

Das Einfach-Schwefelbaryum: BaS,

erhält man, wie bereits oben erwähnt, durch Reduction von schwefelsaurem Baryt mit Kohle. Es bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung des Aetzbaryts, des salpetersauren Baryts und des Chlorbaryums. Grauweisse, krystallinisch körnige Masse, die mit Wasser in Baryumoxyd und Baryumsulfhydrat: BaS, HS, zerfällt:

$$(2\,BaS + HO = BaO + BaS, HS).$$

Die Polysulfurete des Baryums, d. h. die höheren Schwefelungsstufen erhält man durch Kochen von Schwefel mit Einfach-Schwefelbaryum.

Strontium.

Symb. Sr. Aeq. 43,8. Specif. Gewicht 2,542.

Eigenschaften.

Das Strontium ist ein schön goldgelbes Metall von vollkommenem Metallglanz, härter wie Blei, ductil, von hackig körnigem Bruch. Schmilzt in der Rothgluth, entzündet sich an der Luft erhitzt, wobei es anfänglich kupferroth wird, und verbrennt mit glänzendem Lichte zu Strontiumoxyd. Hält sich an trockener Luft lange unverändert, zersetzt aber das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter stürmischer Wasserstoffgasentwickelung und verbrennt in Chlorgas, Jod-, Brom- und Schwefeldampf. In verdünnten Säuren oxydirt es sich, wird aber von rauchender Salpetersäure beinahe gar nicht angegriffen.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Strontium findet sich als solches, d. h. gediegen in der Natur nicht.

Darstellung.

Darstellung. Wurde bisher noch auf keinem anderen Wege als durch elektrolytische Zerlegung des Chlorstrontiums dargestellt.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Strontiummetall im reinen Zustande wurde zuerst von Bunsen und Matthiessen 1855 dargestellt, nachdem bereits 1807 H. Davy Baryum und Strontium aus ihren Oxyden durch Elektrolyse, aber nicht rein, abgeschieden hatte. Die Eigenschaften des

reinen Metalls wurden daher erst durch Bunsen und Matthiessen festgestellt. Das Oxyd des Strontiums wurde als ein eigenthümliches 1793 von Klaproth und Hope erkannt.

Verbindungen des Strontiums.

Verbindungen des Strontiums.

Das Strontium verhält sich zum Baryum, wie das Natrium zum Kalium. Die Verbindungen des Strontiums zeigen nämlich die grösste Uebereinstimmung mit denen des Baryums, nicht allein mit Bezug auf ihre Zusammensetzung, sondern auch in ihren Eigenschaften.

Strontiumoxyd.

Das Strontiumoxyd, SrO, gewöhnlich Strontian geheissen (von Strontian, einem Dorfe in Schottland, dem Hauptfundorte des Strontians so benannt), besitzt beinahe dieselben Eigenschaften und wird auf gleiche Weise dargestellt, wie das Baryumoxyd. Es findet sich als solches ebenso wenig wie das Baryumoxyd in der Natur, wohl aber, wie auch letzteres, in Verbindung mit Säuren.

Strontiumsuperoxyd.

Das Strontiumsuperoxyd, SrO_2, verhält sich ebenfalls vollkommen analog dem Baryumsuperoxyd.

Verbindungen des Strontiumoxyds mit Säuren. Strontiansalze.

Strontiansalze.

Ihr allgemeiner Charakter ist der der Barytsalze. Wie letztere werden sie aus ihren Auflösungen durch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze gefällt. Von den Barytsalzen unterscheiden sie sich dadurch, dass sie nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt werden, und dass sie die Flamme des Weingeists und brennender Körper schön purpurroth färben. Auch werden sie durch eine Auflösung von chromsaurem Kali nicht gefällt, während neutrale Auflösungen der Barytsalze dadurch gefällt werden. Strontiansalze sind bisher nur im Mineralreiche als Bestandtheil einiger Mineralien und Mineralwässer aufgefunden worden.

Kohlensaurer Strontian: SrO, CO_2.

Kohlensaurer Strontian. Findet sich im Mineralreiche als Strontianit.

Findet sich in geraden rhombischen Säulen oder krystallinischen Massen von strahliger Textur als Strontianit, ein vorzugsweise bei Strontian in der Grafschaft Argyleshire (Schottland) vorkommendes Mineral.

Künstlich dargestellt ein dem kohlensauren Baryt vollkommen ähnlich weisses Pulver.

Schwefelsaurer Strontian: SrO, SO_3.

Schwefelsaurer Strontian.

Bildet das unter dem Namen Cölestin bekannte Mineral, welches in ausgezeichnet schönen rhombischen Säulen in Sicilien, aber auch ander-

Findet sich im Mineralreiche als Cölestin.

wärts vorkommt. Künstlich dargestellt ein weisses, dem schwefelsauren Baryt sehr ähnliches Pulver, welches wie letzteres durch seine Unlöslichkeit ausgezeichnet ist. Doch löst Wasser eine Spur schwefelsauren Strontians auf.

Salpetersaurer Strontian: SrO, NO_5.

Salpetersaurer Strontian.

Grosse farblose, durchsichtige, in Wasser leicht lösliche reguläre Octaëder; bei niederer Temperatur aus Auflösungen sich ausscheidend, ksystallisirt er in anderer Form mit 5 Aeq. Krystallwasser. Durch Zusatz von Salpetersäure wird er aus seiner wässrigen Lösung gefällt.

Verbindungen des Strontiums mit Salzbildnern. Haloidsalze des Strontiums.

Die wichtigste dieser Verbindungen ist das

Chlorstrontium: SrCl.

Chlorstrontium.

Das wasserfreie ist dem wasserfreien Chlorbaryum ähnlich. Das krystallisirte bildet sehr leicht lösliche, an der Luft zerfliessliche Prismen. Es enthält 6 Aeq. Krystallwasser. Es dient zur elektrolytischen Darstellung des Strontiums.

Wegen ihrer Eigenschaft, die Flamme brennender Körper purpurroth zu färben, werden die Strontiansalze, namentlich aber der salpetersaure Strontian, in der Pyrotechnik angewandt. Das sogenannte rothe bengalische

Rothes Feuer.

Feuer ist ein Gemenge von 40 Thln. salpetersaurem Strontian, 13 Thln. Schwefelblumen, 10 Thln. chlorsaurem Kali und 4 Thln. Schwefelantimon, fein gepulvert und vollkommen trocken.

Calcium.

Symb. Ca. Aeq. 20. Specif. Gewicht 1,577.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Die Eigenschaften des Calciums stimmen mit denen des Strontiums sehr überein. Es besitzt eine heller gelbe Farbe wie Strontium, etwa wie Glockenmetall, vollkommenen Metallganz, die Härte des Kalkspaths, und einen hackigen, etwas körnigen Bruch. Es ist sehr ductil, lässt sich zu dünnen Platten aushämmern, zu Drähten ausziehen, schneiden und feilen. In trockener Luft hält es sich längere Zeit unverändert, in feuchter bedeckt es sich mit einer Oxydschicht. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Erhitzung, schmilzt in der Rothgluth und oxydirt sich, an der Luft erhitzt, mit lebhafter Feuererscheinung. Auch in Chlor-, Brom und Jodgas verbrennt

es. Von verdünnten Mineralsäuren wird es oxydirt, von concentrirter Salpetersäure aber nicht angegriffen.

Vorkommen. Das Calciummetall findet sich als solches in der Natur nicht. Vorkommen und Darstellung.

Darstellung. Bisher nur auf elektrolytischem Wege dargestellt.

Geschichtliches. Es gilt hier alles beim Strontium Gesagte.

Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff.

Es gibt zwei Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff. Diese sind:

		Calcium		Sauerstoff
Ca O	= Calciumoxyd . . .	20	:	8
$Ca O_2$	= Calciumsuperoxyd .	20	:	16

Calciumoxyd: CaO.

Syn. Kalk oder Kalkerde.

Weisse, erdige, im Gebläsefeuer unschmelzbare und unveränderliche Masse von caustischem Geschmack und alkalischer Reaction. Zieht aus der Luft Kohlensäure und Wasser an, wobei compacte Stücke zu einem feinen Pulver zerfallen. Da das Calciumoxyd durch Glühen des kohlensauren Kalks gewonnen wird, führt es, so wie es in den Gewerben verwendet und in den Kalköfen gewonnen wird, den Namen gebrannter Kalk. Calciumoxyd. Gebrannter Kalk.

Man erhält das Calciumoxyd durch Glühen von reinem kohlensaurem Calciumoxyd (Marmor oder Kalkspath), wobei die Kohlensäure ausgetrieben wird und Kalk zurückbleibt.

Im Grossen, so wie der Kalk, keineswegs ganz rein, in den Gewerben angewendet wird, stellt man ihn durch Glühen von Kalksteinen (mehr oder weniger reinem kohlensaurem Kalk) in den Kalköfen dar, eine Operation, die unter dem Namen Kalkbrennen bekannt ist.

Calciumoxydhydrat: CaO,HO.

Syn Kalkhydrat, gelöschter Kalk.

Calciumoxyd oder gebrannter Kalk erhitzt sich sehr heftig, wenn er mit Wasser übergossen wird, indem er sich mit dem Wasser zu Kalkhydrat vereinigt und dabei zu einem weissen Pulver zerfällt. Kalkhydrat.

Das Kalkhydrat stellt ein zartes, weisses Pulver dar, schmeckt caustisch und reagirt alkalisch, und verliert sein Hydratwasser erst in der Glühhitze. In Wasser ist das Kalkhydrat, wenngleich schwierig, löslich. Die wässrige Auflösung, die den Namen Kalkwasser, oder *Aqua Calcis* Kalkwasser

führt, schmeckt und reagirt alkalisch und zieht aus der Luft Kohlensäure an, wobei sich der darin aufgelöst gewesene Kalk als unlöslicher kohlensaurer Kalk niederschlägt und reines Wasser zurückbleibt. Das Kalkwasser muss daher in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Wird bei der Bereitung des Kalkhydrats mehr Wasser zugegossen, als zur Bildung des Hydrats erforderlich ist, so entsteht ein weisser Brei, die

Kalkmilch.

sogenannte Kalkmilch. In der Ruhe setzt sich daraus ungelöstes Kalkhydrat ab, und die darüber stehende klare Flüssigkeit ist eine Auflösung von Kalkhydrat in Wasser oder Kalkwasser. Dies ist in der That die Methode, deren man sich zur Bereitung des Kalkwassers bedient. Das Kalkhydrat ist ein wesentlicher Bestandtheil des Mörtels, und wird daher im Grossen dargestellt. Diese Darstellung wird das Löschen

Kalklöschen.

des Kalks, und das so gewonnene Kalkhydrat gelöschter Kalk genannt.

Der Kalkstein, wie er in der Natur vorkommt, ist keineswegs ganz reiner kohlensaurer Kalk, sondern enthält verschiedene Verunreinigungen, von denen seine Anwendbarkeit sehr abhängig ist. Ein an kieselsaurer Thonerde reicher Kalkstein löscht sich, besonders wenn er zu heftig ge-

Todtgebrannter Kalk.

brannt wurde, schlecht oder gar nicht, und wird todtgebrannter Kalk genannt. Im Allgemeinen nennt man Kalksteine, die viel Kieselsäure und Thonerde enthalten, mageren Kalk. Solcher Kalk findet vorzugsweise zum Wassermörtel oder Cement (bei Wasserbauten) Anwendung.

Calciumsuperoxyd.

Calciumsuperoxyd: CaO_2, kann in Gestalt krystallinischer Blättchen durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kalkwasser erhalten werden. Besitzt sehr geringe Beständigkeit.

Verbindungen des Calciumoxyds mit Säuren. Kalksalze.

Kalksalze.

Allgemeiner Charakter derselben.

Dieselben sind meist farblos, besitzen ein geringeres specifisches Gewicht wie die Baryt- und Strontiansalze, und verhalten sich in Bezug auf ihre Löslichkeitsverhältnisse diesen ähnlich. Die in Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen Kalksalze lösen sich meist in Salz- und Salpetersäure.

Kalksalze sind in allen drei Naturreichen sehr verbreitet. Im Mineralreiche sind es namentlich der kohlensaure und schwefelsaure Kalk, die ganze Gebirge bilden. Kalksalze sind ferner ein Bestandtheil der Asche von pflanzlichen und thierischen Substanzen, und finden sich in den Schalen der Schalthiere, den Muscheln, den Eierschalen, in reichlicher Menge in den Knochen und anderen Substanzen mehr.

Die wichtigeren Kalksalze sind folgende:

Kohlensaurer Kalk: CaO, CO_2.

Kohlensaurer Kalk.

Der kohlensaure Kalk gehört zu den verbreitetsten Körpern auf der Erdoberfläche, und zwar findet er sich in der Natur in mehr oder weni-

ger reinem Zustande in sehr zahlreichen Modificationen, deren äussere Charaktere, deren physikalische Eigenschaften aber so verschieden sind, dass Allgemeines über letztere anzugeben nicht möglich ist. Chemisch charakterisirt sich der kohlensaure Kalk durch Unlöslichkeit in Wasser, aber Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser, indem er sich in solchem als doppelt kohlensaurer Kalk auflöst, ferner dadurch, dass er beim Glühen seine Kohlensäure verliert und in Calciumoxyd übergeht, eine Eigenschaft, auf der das Brennen des Kalkes beruht. Von Säuren wird er unter Austreibung der Kohlensäure zersetzt, indem sich ein Kalksalz der angewandten Säure bildet.

Vorkommen. Im Mineralreiche findet sich der kohlensaure Kalk in vollkommen reinem Zustande als Kalkspath und Arragonit in wohlausgebildeten Krystallen. Vorkommen.

Der Kalkspath krystallisirt in Formen, welche dem hexagonalen Systeme angehören, und deren Kernform ein stumpfes Rhomboëder ist. Die von dieser Kernform abgeleiteten, beim Kalkspath vorkommenden Krystallgestalten sind äusserst zahlreich und gehen in die Hunderte. In Island bei Rödefiord findet sich eine Varietät des Kalkspathes: der isländische Doppelspath, der ausgezeichnete, vollkommen durchsichtige und gewöhnlich farblose rhomboëdrische Krystalle bildet und zu optischen Zwecken Anwendung findet. Kalkspath.

Eine zweite krystallisirte Modification des kohlensauren Kalks ist der Arragonit.

Der Arragonit krystallisirt in Formen, welche dem rhombischen Systeme angehören, und deren Kernform eine gerade Rhombensäule ist. Es ist der kohlensaure Kalk demnach dimorph, und es wurden die Verhältnisse der Dimorphie beim kohlensauren Kalk zuerst näher studirt. Arragonit.

Ausserdem findet sich der kohlensaure Kalk im Mineralreiche als Marmor, Urkalk, Kreide, Kalkstein, Tropfstein (in den Tropfsteinhöhlen die sogenannten Stalactiten und Stalagmiten bildend), Kalksinter und Bergmilch. Alle diese Modificationen haben entweder krystallinische Textur oder sind, wie die Kreide, amorph.

Im Pflanzenreich findet sich der kohlensaure Kalk stets in der Asche der Pflanzen, ist aber häufig erst aus der Verbrennung organischer Kalksalze durch den Process der Einäscherung entstanden.

Im Thierreich ist der kohlensaure Kalk der vorwiegende Bestandtheil der Muscheln, Austern-, Eierschalen, der Perlen, Korallen, ferner des Skeletts der wirbellosen Thiere; kohlensaurer Kalk findet sich ferner bei niederen Wirbelthieren in mikroskopischen Krystallen an verschiedenen Orten abgelagert, ist ein Bestandtheil vieler thierischer Concretionen, des Speichels der Pferde und des Urins pflanzenfressender Thiere, auch in den Knochen der Wirbelthiere und der Menschen ist eine nicht unerhebliche Menge desselben enthalten.

Doppelt kohlensaurer Kalk ist ein Bestandtheil des Quellwassers und vieler Mineralwässer.

Doppelt kohlensaurer oder saurer kohlensaurer Kalk ist ein Bestandtheil des Brunnenwassers und vieler Mineralquellen, und als solcher darin aufgelöst. Beim Stehen an der Luft, oder beim Erhitzen des Wassers schlägt er sich als einfach kohlensaurer Kalk daraus nieder.

Darstellung. Künstlich wird der kohlensaure Kalk durch Fällung eines löslichen Kalksalzes mit kohlensaurem Natron als ein weisser Niederschlag gewonnen, der getrocknet ein feines weisses Pulver darstellt.

Schwefelsaurer Kalk: CaO, SO_3.
Gyps.

Schwefelsaurer Kalk

Auch der schwefelsaure Kalk findet sich in der Natur in mehreren Varietäten von verschiedenen physikalischen Charakteren. Mit 2 Aeq. Krystallwasser, sohin nach der Formel $CaO, SO_3 + 2$ aq., bildet er Krystalle des klinorhombischen Systems, deren Kernform eine Klinorectangulärsäule ist. Die Krystalle sind zuweilen sehr vollkommen ausgebildet und durchsichtig, zeigen doppelte Strahlenbrechung, besitzen eine sehr geringe Härte und sind etwas biegsam.

findet sich im Mineralreiche wasserfrei als Anhydrit.

Wasserfrei, ohne Krystallwasser, findet er sich im Mineralreiche als sogenannter Anhydrit in Krystallen des rhombischen Systems. Der schwefelsaure Kalk ist daher ebenfalls dimorph.

Der schwefelsaure Kalk ist in Wasser nur schwierig löslich. 1000 Thle. Wasser nehmen bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr wie 2 Thle. davon auf. Von den gewöhnlichen Verhältnissen macht der schwefelsaure Kalk die Ausnahme, dass er in warmem Wasser noch weniger löslich ist, wie in kaltem.

Wird der Krystallwasser enthaltende schwefelsaure Kalk: $CaO, SO_3 + 2$ aq., erhitzt, so verliert er noch unter 200°C. seine beiden Aequivalente Krystallwasser und verwandelt sich in wasserfreien schwefelsauren Kalk. Wird dieser mit Wasser benetzt, so nimmt er unter bedeutender Erhitzung sein Krystallwasser wieder auf und erhärtet dabei. Hierauf beruht die Anwendung des Gypses, d. h. des wasserhaltigen schwefelsauren Kalks, nachdem er gebrannt ist, d. h. entwässert ist, zu Abgüssen (Gypsstuck, Stucco). Zu stark gebrannter Gyps nimmt sein Wasser nicht wieder auf, und ist daher zu letzteren Anwendungen untauglich.

Brennen des Gypses.

In starker Glühhitze schmilzt der schwefelsaure Kalk zu einer weissen krystallinischen Masse.

Vorkommen.

Vorkommen. Der schwefelsaure Kalk findet sich im Mineralreiche, wie bereits oben bemerkt, als wasserhaltiger schwefelsaurer Kalk: Gyps im engeren Sinne, und als Anhydrit, d. h. wasserfreier schwefelsaurer Kalk. Im dichteren, unreineren Zustande bildet der Gyps als Gypsstein mächtige Gebirgslager, im körnigen krystallinischen Zu-

Digitized by Google

stande führt er den Namen Alabaster, in wohlausgebildeten Krystallen heisst er Gypsspath, Fraueneis, Marienglas, auch wohl Selenit. Andere Arten des im Mineralreiche vorkommenden Gypses sind der Fasergyps, Schaumgyps und die Gypserde. Ausser den genannten Mineralien findet sich der schwefelsaure Kalk in dem Wasser vieler Quellen, und ist ein Bestandtheil mancher Pflanzenaschen, geringe Mengen davon sind auch in der Asche thierischer Gewebe und Flüssigkeiten gefunden.

Darstellung. Man erhält künstlich schwefelsauren Kalk durch Fällung eines löslichen Kalksalzes durch Schwefelsäure als einen weissen, krystallinischen Niederschlag. Darstellung.

Salpetersaurer Kalk: CaO, NO_5.

Im wasserfreien Zustande stellt der salpetersaure Kalk eine weisse Masse von scharf bitterm Geschmack dar, die in Wasser sehr leicht löslich ist. Aus der wässrigen Lösung schiesst das Salz mit 4 Aeq. Krystallwasser in säulenförmigen Krystallen an. An der Luft zerfliesst es. Salpetersaurer Kalk.

Der salpetersaure Kalk findet sich in der Lauge von der Salpeterfabrikation, als sogenannter Mauersalpeter an feuchten Mauern von Ställen u. dgl. ausgewittert, und in manchen Brunnenwässern. Kann durch Sättigen von kohlensaurem Kalk mit Salpetersäure und Abdampfen gewonnen werden.

Unterchlorigsaurer Kalk: CaO, ClO.

Der unterchlorigsaure Kalk ist der Hauptbestandtheil des sogenannten Chlorkalks oder Bleichkalks, eines Gemenges von unterchlorigsaurem Kalk, Chlorcalcium und Kalkhydrat, welches als ein weisses, meist feuchtes Pulver von schwachem Geruch nach unterchloriger Säure in den Handel kommt. Der Chlorkalk entwickelt mit Säuren Chlor, und wirkt energisch bleichend; Wasser nimmt daraus unterchlorigsauren Kalk und Chlorcalcium auf, während Kalkhydrat zurückbleibt. Beim Erhitzen verwandelt sich der Chlorkalk in ein Gemenge von Chlorcalcium und chlorsaurem Kalk, und verliert dadurch die Bleichkraft. Auch durch Liegen an der Luft zersetzt er sich allmählich, und verliert dadurch die Eigenschaft zu bleichen. Der Chlorkalk wird im grossen Maassstabe fabrikmässig durch Sättigung von gelöschtem Kalk mit Chlorgas, oder auch wohl als Flüssigkeit, durch Sättigen von Kalkmilch mit Chlorgas, dargestellt. Die Theorie des Vorganges wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt: Unterchlorigsaurer Kalk. wird fabrikmässig dargestellt.

$$2\,CaO, HO + 2\,Cl = CaO, ClO + CaCl + 2\,HO.$$

Da aber die Sättigung mit Chlorgas gewöhnlich nicht vollständig geschieht, so enthält, wie bereits oben bemerkt, der Bleichkalk gewöhnlich auch noch Kalkhydrat. Der Chlorkalk dient zum Bleichen von

Baumwolle, Leinen, Papier u. dgl. m., sowie zur Luftverbesserung in Spitälern und ähnlichen Orten, indem er, mit Essig befeuchtet, Chlor entwickelt, welches, wie man weiss, faule Gerüche, Miasmen und Ansteckungsstoffe zerstört.

Phosphorsaurer Kalk.

Phosphorsaurer Kalk.

Die verschiedenen Arten der Phosphorsäure vereinigen sich in mehreren Verhältnissen mit Kalk.

Die Verbindungen der dreibasichen Phosphorsäure mit Kalk sind folgende:

1. $CaO, 2HO.PO_5$, sogenannter saurer phosphorsaurer Kalk.
2. $2CaO, HO.PO_5 + 4$ aq., sog. neutraler phosphorsaurer Kalk.
3. $3CaO, PO_5$, basich phosphorsaurer Kalk.

Von diesen Verbindungen verdienen die erste und die dritte für unsere Zwecke eine nähere Erwähnung.

Saurer phosphorsaurer Kalk: $CaO, 2HO.PO_5$.

Saurer phosphorsaurer Kalk: $CaO, 2HO.PO_5$.

Krystallinische Blättchen und Schüppchen, in Wasser leicht löslich, von saurem Geschmack und saurer Reaction, welche an der Luft zerfliessen. Beim Glühen geht dieses Salz in eine glasige Masse über, indem es sämmtliches Wasser verliert und sich in metaphosphorsauren Kalk: CaO, PO_5, verwandelt.

dient zur Phosphordarstellung.

Der saure phosphorsaure Kalk bildet sich, wenn neutraler oder basischer phosphorsaurer Kalk in Phosphorsäure, Salpetersäure oder Salzsäure gelöst, oder durch Schwefelsäure zersetzt wird. Beim Abdampfen der Lösung scheidet sich dieses Salz aus. Im unreinen Zustande wird dieses Salz zur Phosphorbereitung (s. d.) angewendet, indem es, mit Kohle innig gemengt und geglüht, Kohlenoxyd und Phosphor gibt, während basich phosphorsaurer Kalk im Rückstande bleibt.

Aufgeschlossenes Knochenmehl.

Ein Gemenge von saurem phosphorsauren Kalk und Gyps, verunreinigt durch organische Substanz, kommt unter dem Namen aufgeschlossenes Knochenmehl als Düngmittel in den Handel.

Basisch phosphorsaurer Kalk: $3CaO, PO_5$.

Basisch phosphorsaurer Kalk: $3CaO, PO_5$.

Künstlich durch Fällung einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Chlorcalcium durch phosphorsaures Natron dargestellt, bildet diese Verbindung einen durchscheinenden, gallertigen Niederschlag, der sich durch Trocknen in ein weisses, erdiges Pulver verwandelt. Beim Glühen für sich wird dieses Salz nicht zersetzt; in reinem Wasser ist es unlöslich, dagegen löst es sich in bemerklicher Menge in kohlensäurehaltigem Wasser, so wie in Wasser, welches Chlornatrium, Ammoniak-

salze, oder gewisse organische Substanzen enthält. In Salpetersäure und Salzsäure ist es löslich, es geht aber dabei in sauren phosphorsauren Kalk über, ebenso durch Behandlung mit Schwefelsäure.

Der basisch phosphorsaure Kalk kann durch Erhitzen von pyrophosphorsaurem Kalk: $2\,CaO\,.\,PO_5$, mit Wasser auf 280° C. in rectangulären Tafeln krystallisirt erhalten werden.

Findet sich im Mineralreiche als Apatit und Phosphorit, und in den Knochen.

Basisch-phosphorsaurer Kalk findet sich im Mineralreiche krystallisirt als Apatit. Dieses Mineral besteht aus basisch-phosphorsaurem Kalk mit wechselnden Mengen von Fluorcalcium und Chlorcalcium, und bildet Krystalle des hexagonalen Systems, deren Kernform eine regelmässige sechsseitige Säule ist. Amorph, oder wenigstens von dichter Textur findet sich der basisch-phosphorsaure Kalk im Mineralreiche als Phosphorit und Osteolith. Er findet sich ferner im Thierreiche in reichlicher Menge in den Knochen. Die weissgebrannten Knochen, d. h. die durch Verbrennen der Knochen erhaltene Asche, besteht zu $^4/_5$ aus phosphorsaurem Kalk und zu $^1/_5$ aus kohlensaurem Kalk. Diese Asche führt den Namen Knochenerde. Sie dient zur Bereitung des Phosphors und der Phosphorsäure, zur Erzeugung des sogenannten Milchglases, und als Düngmittel. Auch in anderen thierischen Geweben und Flüssigkeiten kommt der basisch-phosphorsaure Kalk vor.

Kieselsaurer Kalk

Kieselsaurer Kalk.

ist ein Bestandtheil zahlreicher Mineralien. Die Verbindung $3\,CaO$, $2\,SiO_3$ bildet den sogenannten Tafelspath, ein krystallisirtes Mineral.

Verbindungen des Calciums mit Salzbildnern. Haloidsalze des Calciums.

Haloidsalze des Calciums

Die wichtigeren dieser Verbindungen sind das Chlorcalcium und Fluorcalcium.

Chlorcalcium: CaCl.

Chlorcalcium

Im wasserfreien Zustande ist das Chlorcalcium eine weisse, poröse, nach dem Schmelzen durchscheinende Masse von bitterlich-scharfem Geschmack, welche in der Glühhitze schmilzt und beim Glühen an der Luft etwas Chlor verliert, so dass die Lösung alkalisch wird. Das Chlorcalcium zieht sehr rasch Feuchtigkeit an der Luft an und zerfliesst. Wegen dieser energischen Wasser entziehenden Kraft wird das Chlorcalcium zum Trocknen von Gasen und zum Entwässern von Flüssigkeiten angewendet. Zu ersterem Behufe füllt man Röhren mit Stücken von Chlorcalcium an, und lässt die zu trocknenden Gase durch diese Röhren streichen. Zu letzterem Zwecke schüttelt man die zu entwässernden

dient zum Trocknen von Gasen und Entwässern von Flüssigkeiten.

Digitized by Google

Flüssigkeiten so lange mit Stücken von Chlorcalcium, als letztere noch feucht werden, oder man destillirt die Flüssigkeiten über Chlorcalcium, d. h. man destillirt sie aus Retorten oder Kolben, in welchen sich Stücke von Chlorcalcium befinden.

Bei dem Auflösen des Chlorcalciums in Wasser findet beträchtliche Erhitzung statt. Dampft man die Lösung vorsichtig ab, so krystallisirt das Chlorcalcium mit 6 Aeq. Krystallwasser: $CaCl + 6\,aq.$, in regulären, oft gestreiften sechsseitigen Säulen. Diese Krystalle lösen sich unter starker Kälteerzeugung in Wasser, und geben beim Vermischen mit Schnee eine Kälte von — 48° C.

Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser vollständig.

Das Chlorcalcium erhält man in ähnlicher Weise wie das Chlorbaryum auch durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Salzsäure, im unreinen Zustande als Rückstand bei der Ammoniakbereitung (s. d.).

Fluorcalcium: CaF.

Fluorcalcium

Künstlich dargestellt ist das Fluorcalcium ein weisses, körniges, in Wasser unlösliches Pulver. Verknistert beim Erhitzen, und schmilzt erst in den höchsten Hitzegraden. Durch Säuren wird es unter Entwickelung von Flusssäure zersetzt. Hierauf beruht die Darstellung der Flusssäure (s. d.).

ist das unter dem Namen Flussspath bekannte Mineral.

Der Flussspath findet sich in der Natur sehr rein als das unter dem Namen Flussspath bekannte Mineral. Dieser bildet entweder wohlausgebildete Krystalle des regulären Systems: Würfel, Octaëder und davon abgeleitete Formen, oder derbe, dichte, körnige Massen, theils farblos, durchsichtig und von lebhaftem Glasglanz, theils undurchsichtig, oder nur durchscheinend, und von mannichfachen Farben. Der Flussspath leuchtet beim Erwärmen im Dunkeln, er bietet sonach ein Beispiel der Phosphorescenz dar. Gewisse Varietäten des Flussspaths, namentlich die grüne von Aston-Moor, zeigen ferner die Erscheinung der Fluorescenz, d. h. sie besitzen die Eigenschaft, Licht zu reflectiren oder durchzulassen, dessen Farbe von der des auffallenden verschieden ist. Der obenerwähnte grüne Flussspath sieht, in gewissen Richtungen betrachtet, blau aus.

Ausser im Mineralreiche findet sich das Fluorcalcium auch im Thierreiche als Bestandtheil der Knochen und des Zahnschmelzes. Auch in gewissen Mineralwässern, wie z. B. im Carlsbader, hat man geringe Mengen davon nachgewiesen.

Künstlich erhält man das Fluorcalcium durch Fällung eines löslichen Kalksalzes mit einem löslichen Fluormetall, oder durch Behandlung von kohlensaurem Kalk mit wässriger Flusssäure. Das Fluorcalcium dient als Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Fluorverbindungen, und wird als Zusatz zu sogenannten Flussmitteln, um gewisse Sub-

stanzen leichter in feurigen Fluss zu bringen, d. h. zu schmelzen, in Anwendung gezogen.

Verbindungen des Calciums mit Schwefel.

Calcium verbindet sich mit Schwefel in mehreren Verhältnissen. Die Bildungsweisen dieser Verbindungen sind ähnliche wie die der Schwefelverbindungen des Kaliums.

Einfach-Schwefelcalcium: Ca S,

Einfach Schwefelcalcium.

erhält man durch Glühen von schwefelsaurem Kalk mit Kohle, oder durch Glühen von Kalk in Schwefelwasserstoffgas als eine gelblich-weisse, erdige, unschmelzbare Masse von hepatischem Geschmack, welche in Wasser als solche nicht löslich ist, sondern sich, damit behandelt, in der Art umsetzt, dass Calciumsulfhydrat: Ca S, H S, und Kalkhydrat gebildet werden, von denen ersteres sich in Wasser auflöst:

$$2\,CaS + 2\,HO = CaS,HS + CaO,HO.$$

Das Calciumsulfhydrat erhält man auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Kalkmilch. Die Lösung des Calciumsulfhydrats besitzt die merkwürdige Eigenschaft, die Haare der Art anzugreifen, dass sie leicht von der Haut abgestrichen werden können. Diese Verbindung ist auch der wirksame Bestandtheil des sogenannten Rhusma, eine salbenartige Masse, welche bei den Orientalen zur Entfernung von Bart- und Kopfhaaren ohne Anwendung des Messers gebraucht wird.

Rhusma

Das Einfach-Schwefelcalcium leuchtet im Dunkeln, wenn es einige Zeit den Sonnenstrahlen ausgesetzt war.

Fünffach-Schwefelcalcium: CaS_5,

Fünffach Schwefelcalcium.

wird neben unterschwefligem Kalk beim Kochen von Kalkhydrat und überschüssigem Schwefel mit Wasser in Gestalt einer gelbrothen Lösung erhalten. Sie dient zur Bereitung der Schwefelmilch und des Wasserstoffpersulfids.

Calcium und Phosphor.

Die Verbindung, welche durch Glühen von reinem caustischen Kalk in Phosphordampf erhalten wird, hat die Formel Ca 2 P, und ist eine rothe bis schwarze amorphe Masse, die zur Bereitung des Phosphorwasserstoffgases dient. Wird sie nämlich in Wasser geworfen, so entwickelt sich sogleich selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Dabei bildet sich zuerst flüssiger Phosphorwasserstoff: $Ca_2P + 4\,HO = 2\,(CaO,HO) + PH_2$,

der aber alsbald in Phosphorwasserstoffgas: PH_3, und festen Phosphorwasserstoff: P_2H, zerfällt:

$$5(PH_2) = 3PH_3 + P_2H.$$

Magnesium.

Symb. Mg. Aeq. 12. Specif. Gewicht 1,743.

Eigenschaften.

Das Magnesium ist ein silberweisses Metall von ausgezeichnetem Metallglanze, ductil und hämmerbar und lässt sich feilen. Es schmilzt bei einer dem Schmelzpunkte des Zinns nahe liegenden Temperatur und lässt sich in sehr hohen Hitzegraden ähnlich dem Zink destilliren. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit ausserordentlicher Lichtentwickelung zu Magnesiumoxyd. Mit Chlor vereinigt es sich unter Feuererscheinung. An trockener Luft verändert es sich wenig und ist überhaupt weniger oxydabel wie die vorhergehenden Metalle. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, oder wenigstens kaum merklich. Wasser von 30° C. zersetzt es unter Wasserstoffentwickelung, aber nicht sehr energisch. Bei 100° C. aber geht diese Zersetzung sehr lebhaft von statten. Auf Chlorwasserstoffsäure geworfen, entzündet es sich, indem es sich in Chlormagnesium unter Wasserstoffentwickelung verwandelt. Von verdünnten Säuren wird es oxydirt und aufgelöst.

Vorkommen und Darstellung.

Vorkommen. Das Magnesiummetall findet sich als solches in der Natur nicht.

Darstellung. Man erhält das Magnesium durch Zersetzung von Chlormagnesium durch Kalium oder Natrium, einfacher aber durch elektrolytische Zerlegung des Chlormagnesiums.

Behufs der elektrolytischen Darstellung des Magnesiums benutzt man eine Mischung von nahezu gleichen Gewichtstheilen Chlorkalium und Chlormagnesium, welche man erhält, indem man einer Lösung von Chlormagnesium eine dem Gehalte derselben entsprechende Gewichtsmenge Chlorkalium und etwas Chlorammonium zusetzt und die abgedampfte Masse schmilzt. Diese Masse bringt man dann entweder in einen Pfeifenkopf und verfährt im Uebrigen genau so, wie bei der elektrolytischen Darstellung des Lithiums, oder man verwendet, um die Chlorverbindung im geschmolzenen Zustande der Einwirkung des Stromes auszusetzen, einen dickwandigen und hohen Porzellantiegel, der durch ein eingesetztes Stück Porzellan in zwei Zellen getheilt ist (Fig. 141).

Nachdem das Gemisch von Chlorkalium und Chlormagnesium in diesem Tiegel geschmolzen ist, setzt man einen Deckel auf, durch welchen die aus Gaskohle gefeilten Polenden in der Art gehen, dass dieselben in die beiden Abtheilungen des Tiegels und das darin geschmolzene Gemisch reichen. Die Einrichtung versinnlicht Fig. 142.

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, gibt man dem negativen Pole eine treppenförmig eingekerbte Form, wodurch bezweckt werden soll, dass das reducirte Metall an diesen Einschnitten sich festsetze und daran verhindert werde, an die Oberfläche der geschmolzenen Flüssigkeit zu steigen, denn wenn letzteres stattfindet, so verbrennt das Magnesium sogleich. Doch wird durch diese Einrichtung dieser Uebelstand nicht vollständig vermieden. Die Darstellung des Magnesiums in einem Pfeifenkopfe führt aus diesen Gründen einen grossen Verlust mit sich. Nach dem Erkalten findet man die Magnesiumkügelchen beim Zerschlagen des Kuchens in demselben überall eingewachsen.

Fig. 141.

Fig. 142.

Die elektrolytische Darstellung des Magnesiums eignet sich zu einem Collegienversuche.

Geschichtliches. Davy stellte die ersten Versuche zur Isolirung des Magnesiums an, rein wurde es aber erst von Liebig und Bussy erhalten. Bunsen ermittelte die Bedingungen seiner Reindarstellung auf elektrolytischem Wege (1852). Geschichtliches.

Verbindungen des Magnesiums.

Man kennt bisher nur eine Verbindung des Magnesiums mit Sauerstoff. Das Magnesiumoxyd MgO.

Magnesiumoxyd: MgO.

Syn. Magnesia, Bittererde, Talkerde.

Sehr feines, weisses, volumінöses Pulver, welches nur in den höchsten Hitzgraden schmilzt, von 3,65 specif. Gew., geschmack- und geruchlos und beinahe unlöslich in Wasser (ein Theil Magnesia braucht 50,000 Thle. Wasser zur Auflösung). Reagirt, auf nasses geröthetes Lackmuspapier gelegt, schwach alkalisch und ist eine kräftige Salzbasis, die sich mit Säuren zu den Bittererde- oder Magnesiasalzen vereinigt. Aus der Luft zieht die Magnesia Kohlensäure an, indem sie sich damit zu kohlensaurer Magnesia verbindet. Bittererde.

Die *Magnesia usta* der Pharmacopoeen ist durch Glühen von kohlensaurer Magnesia erhaltenes, gewöhnlich nicht ganz reines Magnesiumoxyd. Magnesia usta.

Das Magnesiumoxyd findet sich als solches in der Natur nicht. Man erhält es durch anhaltendes Glühen der kohlensaureu Bittererde.

Das Magnesiumoxyd findet in der Medicin als Arzneimittel und als Gegengift bei Arsenikvergiftungen Anwendung, indem es sich mit der

arsenigen Säure zu einer unlöslichen, und daher keine weiteren giftigen Wirkungen äussernden Verbindnng vereinigt.

Magnesiumoxydhydrat: MgO, HO.

Magnesiahydrat, Bittererdehydrat.

Bittererdehydrat

Das Magnesiumoxyd erhitzt sich mit Wasser nicht, verbindet sich aber damit allmählich zu Hydrat, welches entweder ein weisses, leichtes, geschmack- und geruchloses Pulver, oder eine halbdurchsichtige spröde Masse darstellt. Ist in Wasser so gut wie unlöslich und verliert das Hydratwasser bei gelindem Erhitzen.

findet sich im Mineralreiche als Brucit.

Das Bittererdehydrat findet sich im Mineralreiche krystallisirt als Brucit oder rhomboëdrischer Kupferglimmer in Krystallen des hexagonalen Systems. Wird künstlich erhalten durch Fällung eines löslichen Magnesiasalzes durch Kali oder Baryt, oder durch directe Einwirkung von Wasser auf Magnesia.

Magnesia alba.

Die sogenannte *Magnesia alba* der Pharmacopoeen enthält Magnesiahydrat und kohlensaure Magnesia. Man erhält sie durch Fällung von schwefelsaurer Magnesia mit kohlensaurem Kali oder Natron und Trocknen des voluminösen Niederschlags. Die Zusammensetzung dieses Präparates variirt je nach der Concentration der Lösung, der Temperatur bei der Fällung und der Menge des zugesetzten Alkalis.

Das Bittererdehydrat findet dieselbe Anwendung, wie das Magnesiumoxyd.

Verbindungen des Magnesiums mit Säuren. Magnesia- oder Bittererdesalze.

Bittererdesalze.

Die Bittererdesalze sind nur zum Theil in Wasser auflöslich. Die auflöslichen sind durch einen eigenthümlich und unangenehm bitteren Geschmack ausgezeichnet, und wirken in grösseren Dosen, innerlich genommen, als Abführmittel. Alle in Wasser unlöslichen Bittererdesalze, mit Ausnahme der Bittererdesilicate, lösen sich in Salz- und Salpetersäure. Die Bittererdesalze werden beim Glühen meist zersetzt. Endlich ist noch hervorzuheben, dass die Bittererdesalze mit den Ammoniaksalzen gern Doppelverbindungen eingehen, sogenannte Doppelsalze bilden, die meist löslich sind. Hierauf beruht es, dass die Bittererdesalze durch Ammoniak nur zum Theil niedergeschlagen werden, indem sich das gebildete Ammoniaksalz mit dem noch unzersetzten Bittererdesalze zu einem Doppelsalze vereinigt, welches weder durch Ammonik, noch durch Bittererde eine weitere Zersetzung erleidet.

Bittererdesalze kommen in allen drei Naturreichen vor. Sie sind ein Bestandtheil mancher Gesteinsarten, vieler Mineralien, des auf der

Erde vorkommenden Wassers, und der Asche von Pflanzen und Thieren. Die wichtigeren Bittererdesalze sind folgende:

Kohlensaure Magnesia: MgO, CO_2.

Kohlensaure Bittererde

Durch Fällung von schwefelsaurer Magnesia mit kohlensaurem Natron oder Kali erhält man einen weissen Niederschlag, der nach dem Trocknen die sogenannte *Magnesia alba*, ein Gemenge von kohlensaurer Magnesia und Magnesiahydrat, darstellt. Wird die *Magnesia alba* in Wasser suspendirt und Kohlensäuregas durchgeleitet, so scheiden sich aus der abfiltrirten Lösung kleine Prismen von der Zusammensetzung

$$MgO, CO_2 + 3 \text{ aq.},$$

sonach kohlensaure Magnesia mit 3 Aeq. Krystallwasser aus.

bildet das Mineral: Magnesit.

Neutrale kohlensaure Magnesia ohne Krystallwasser findet sich in der Natur als das unter dem Namen Magnesit bekannte Mineral. Dasselbe bildet compacte derbe Massen von weisser Farbe (dichter Magnesit) oder Krystalle des hexagonalen Systems (Magnesitspath); in freier Kohlensäure aufgelöst, als doppelt-kohlensaure Magnesia, findet sich die kohlensaure Magnesia in vielen Mineralwässern. Kohlensaure Bittererde ist ferner ein Bestandtheil vieler pathologischer im Thierorganismus sich bildender Concremente und des Harns der Herbivoren.

Schwefelsaure Magnesia: $MgO, SO_3 + 7$ aq.

Syn. Bittersalz, Epsomer Salz, *Sal amarum.*

Schwefelsaure Bittererde.

Wasserklare, farblose, gewöhnlich kleine Krystalle des rhombischen Systems von ekelhaft bitter-salzigem Geschmack, in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen auf 150° C. verliert das Salz 6 Aeq. Krystallwasser, das siebente aber erst bei einer Temperatur von 200° C. Lässt man die schwefelsaure Magnesia aus ihrer wässrigen Lösung bei 30° C. krystallisiren, so krystallisirt sie mit nur 6 Aeq. Krystallwasser in anderer Krystallform.

Bitterwasser.

Die schwefelsaure Magnesia ist ein Bestandtheil der sogenannten Bitterwasser: Mineralquellen mit vorwiegendem Gehalte an diesem Salze. Die bekanntesten derartigen Mineralquellen sind die von Epsom in England, Saidschütz, Sedlitz und Püllna in Böhmen. Sie findet sich ferner im Meerwasser, in der Mutterlauge der Salzsoolen uud wittert endlich aus manchen Mauern und Gesteinen als sogenanntes Haarsalz aus. Die Mutterlauge mancher Salzsoolen ist so reich an schwefelsaurer Magnesia, dass sie als künstliches Bitterwasser in den Handel gebracht und ärztlich angewendet wird. Ein derartiges künstliches Bitterwasser ist das Friedrichshaller und das Kissinger. Die schwefelsaure Bittererde wird im Grossen aus den Bitterwassern, natürlichen wie künstlichen, durch Abdampfen und Krystallisiren gewonnen. Auch durch Behandlung des Dolomits, einer aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer

Digitized by Google

Bittererde bestehenden Gesteinsart, kann durch Behandlung mit Schwefelsäure schwefelsaure Magnesia gewonnen werden. Es bildet sich dabei schwefelsaurer Kalk, der sich als schwerlöslich abscheidet, und schwefelsaure Magnesia, die gelöst bleibt und durch Abdampfen krystallisirt erhalten werden kann.

Salpetersaure Magnesia: $MgO, NO_5 + 6$ aq.

Salpetersaure Bittererde.

Krystallisirt in rhombischen Säulen und Nadeln, von scharf-bitterem Geschmack. Ist ausserordentlich leicht in Wasser löslich und zerfliesslich. Die Krystalle verlieren beim Erhitzen 5 Aeq. Krystallwasser.

Findet sich in manchen Brunnenwässern und bildet sich in den Salpeterplantagen. Wird durch Auflösen von kohlensaurer Magnesia in Salpetersäure und Abdampfen erhalten.

Phosphorsaure Magnesia: $2\,MgO, HO.PO_5 + 14$ aq.

Phosphorsaure Bittererde.

Man erhält diese Verbindung als amorphen Niederschlag durch Fällung einer concentrirten Lösung von schwefelsaurer Magnesia mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron. Aus verdünnten Lösungen der beiden vermischten Salze scheidet sie sich allmählich in sechsseitigen Säulen und Nadeln ab. Die Krystalle verwittern an der Luft sehr rasch. Sie sind in Wasser schwer löslich, aber löslich in Säuren. Wenn man die Verbindung mit Wasser kocht, so zerfällt sie in Phosphorsäure und in ein basisches Salz.

Die phosphorsaure Bittererde ist ein Bestandtheil der Getreidearten, namentlich der Samen, ferner der Knochen der Thiere und mancher pathologischen Concretionen (Blasen- und Darmsteine).

Kieselsaure Magnesia

Kieselsaure Bittererde.

bildet mehrere wichtige Mineralien. Von diesen sind zu nennen:

Speckstein: MgO, SiO_3. Findet mannichfache Anwendung als Mittel zum Ausmachen von Flecken, als Putz- und Polirpulver, zur Verfertigung von Gasbrennern u. dgl. m.

Meerschaum: $MgO, SiO_3 +$ aq. Seine Anwendung zu Pfeifenköpfen ist bekannt.

Talk mit seinen Varietäten. Bildet eine eigenthümliche Gebirgsart: den Talkschiefer und den sogenannten Topfstein. Wird zu Schminke, zur Fertigung von Geschirren u. dgl. verwendet.

Serpentin oder Ophit $2\,(3\,MgO, 2\,SiO_3), 3\,(MgO, 2\,HO)$? Bildet eine eigenthümliche Gesteinsart: den Serpentinfels. Findet zur Anfertigung von Reibschalen und anderen chemischen Geschirren Anwendung.

Chrysolith: $3\,MgO, SiO_3$, wird zu Schmuckgegenständen ver-

Digitized by Google

arbeitet. Ist ein charakteristischer Gemengtheil von Basalten und basaltischen Laven.

Verbindungen der Magnesiasalze mit anderen Salzen. Magnesia-Doppelsalze.

Die Magnesiasalze haben eine ausgesprochene Neigung, sogenannte Doppelsalze zu bilden. Von den zahlreichen derartigen Doppelsalzen mögen nachstehende besondere Erwähnung finden: Magnesia-Doppelsalze.

Kohlensaure Kali-Magnesia: $KO, 2CO_2 . 2(MgO, CO_2) + 9aq.$

Scheidet sich aus einem Gemische einer Chlormagnesiumlösung, und einer concentrirten Lösung von saurem kohlensauren Kali in prismatischen Krystallen aus. Verliert schon bei 100° C. Krystallwasser. Wird bei stärkerer Hitze zersetzt. Wird auch durch Wasser schon zersetzt. Kohlensaure Kali-Magnesia.

Kohlensaure Kalk-Magnesia: $MgO, CO_2 . CaO, CO_2$.

Findet sich in der Natur in stumpfen Rhomboëdern krystallisirt als Bitterspath und ist der wesentliche Bestandtheil der unter dem Namen Dolomit bekannten Gesteinsart. Kohlensaure Kalk-Magnesia.

Schwefelsaure Kali-Magnesia: $KO, SO_3 . MgO, SO_3 + 6\ aq.$

Scheidet sich aus der abgedampften Mutterlauge des Meerwassers und der Salzsoolen, namentlich der Lüneburger, Schönebecker und Kissinger, in grossen durchsichtigen harten Krystallen des monoklinometrischen Systems aus. Verliert beim Erhitzen auf 132° C. alles Krystallwasser. Ist in Wasser löslich. Schwefelsaure Kali-Magnesia.

Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia:

$$NH_4O, 2MgO . PO_5 + 12\ aq.$$

oder:

$$\left.\begin{matrix} NH_4O \\ 2\,MgO \end{matrix}\right\} PO_5 + 12\ aq.$$

Stellt ein weisses, sandiges Krystallpulver dar, oder durchscheinende grössere Krystalle: vierseitige Säulen mit vier Flächen unregelmässig zugespitzt. In Wasser nur sehr wenig löslich, unlöslich in ammoniakhaltigem Wasser. Verwandelt sich durch Glühen in pyrophosphorsaure Magnesia: Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

$$2\,MgO, PO_5.$$

Auf der Bildung dieses Salzes beruht die Entdeckung und quantitative Bestimmung der Magnesia in Lösungen. Versetzt man nämlich eine Lösung, welche Magnesiasalze enthält, mit Salmiak und Ammoniak und

hierauf mit phosphorsaurem Natron, so scheidet sich sämmtliche Bittererde als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in Gestalt eines krystallinischen Niederschlags aus. Wird derselbe nach seiner vollständigen Abscheidung auf einem Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht, so kann man aus dem Gewichte der so erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia den Magnesiagehalt berechnen.

Ist ein Bestandtheil von Harnsteinen und Harnsedimenten.

Die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ist ein Bestandtheil gewisser Harnsteine und bildet sich bei dem Faulen des Harns, hier in wohlausgebildeten Krystallen, sowie auch anderer thierischer Flüssigkeiten. Wird auch in Excrementen nicht selten gefunden. Die Bildung dieses Salzes im Thierkörper erklärt sich aus dem Vorkommen der phosphorsauren Bittererde im Thierkörper. Indem bei der Fäulniss stickstoffhaltiger thierischer Stoffe Ammoniak gebildet wird, vereinigt sich dieses Ammoniak zum Theil mit der vorhandenen phosphorsauren Magnesia zu dem Doppelsalz, welches sich seiner Schwerlöslichkeit halber ausscheidet.

Magnesia-Doppelsilicate.

Magnesia-Doppelsilicate.

Finden sich im Mineralreiche ziemlich häufig.

Kieselsaure Kalk-Magnesia

ist in verschiedenen Verhältnissen der wesentliche Bestandtheil der Augite und Hornblenden. Auch der Asbest und Olivin gehören hierher. Ersterer hat die Formel:

$$3\,MgO,\ 2\,SiO_3 . CaO,\ SiO_3.$$

Verbindungen des Magnesiums mit Salzbildnern.

Haloidsalze des Magnesiums.

Haloidsalze des Magnesiums.

Von diesen Verbindungen ist die wichtigte das

Chlormagnesium: MgCl.

Chlormagnesium.

Im wasserfreien Zustande eine weisse, durchscheinende, bei schwachem Glühen schmelzende, und beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse darstellend, die sich im Wasser sehr leicht unter heftiger Erhitzung löst und aus der wässrigen Lösung beim Abdampfen nur schwierig in säulenförmigen Krystallen mit 6 Aeq. Krystallwasser, MgCl, 6 aq., anschiesst. Die Krystalle sind zerfliesslich, schmecken bitter und scharf und verlieren beim Erhitzen Salzsäure und Wasser und verwandeln sich in ein Gemenge von Bittererde und Chlormagnesium. Die Verbindung kann daher nicht unzersetzt durch Abdampfen von Bittererde mit Chlorwasserstoffsäure erhalten werden.

Das Chlormagnesium ist ein Bestandtheil des Meerwassers, der Salzsoolen und vieler anderer Mineralquellen.

Darstellung. Um trockenes Chlormagnesium, welches man zur elektrolytischen Abscheidung des Magnesiums benutzt, darzustellen, versetzt man die wässrige Lösung des Chlormagnesiums mit Salmiak, dampft zur Trockne ab und erhitzt den Rückstand zum Rothglühen. Dadurch wird die Zersetzung des Chlormagnesiums vermieden. Indem sich der Salmiak verflüchtigt, bleibt das Chlormagnesium als geschmolzene Masse zurück. Darstellung.

Brom- und Jodmagnesium, deren allgemeiner Charakter der des Chlormagnesiums ist, verdienen als Bestandtheile des Meerwassers, der Salzsoolen und gewisser jod- und bromhaltiger Mineralquellen Erwähnung.

Verbindungen des Magnesiums mit Schwefel.

Die Affinität des Magnesiums zum Schwefel ist geringer, wie die der bis nun abgehandelten Metalle, und es sind die Verbindungen dieser beiden Elemente noch wenig studirt. Es gibt ein Magnesiumsulfuret: MgS, und ein Magnesiumsulfhydrat: MgS, HS. Die Bildung der letzteren Verbindung erfolgt in ähnlicher Weise, wie die des Calciumsulfhydrats.

Glas.

Bevor wir die Metalle der alkalischen Erden verlassen, ist es am Platze, das Wesentliche über die Natur und Zusammensetzung des Glases mitzutheilen. Das Glas ist ein Kunstproduct, welches seinen hohen Werth in dem Leben der Culturvölker seiner vollkommenen Durchsichtigkeit, seinen optischen Eigenschaften überhaupt und seiner grossen chemischen Beständigkeit verdankt. Zufolge ersterer Eigenschaft ist es zur Anfertigung von Trink- und anderen Geschirren, zu Fenstern u. s. w. bisher noch durch kein anderes Material ersetzbar, seiner übrigen genannten Eigenschaften halber wird es zu optischen Instrumenten, Spiegeln und chemischen Utensilien angewandt und ist namentlich in letzterer Beziehung dem Chemiker ganz unentbehrlich. Für letzteren ist es nicht allein seiner Durchsichtigkeit und Härte wegen so unschätzbar, sondern namentlich auch deshalb, weil es durch Säuren und die meisten Flüssigkeiten so gut wie nicht angegriffen und bei hoher Temperatur so weich wird, dass es von ihm nach Willkür in alle zu seinen Zwecken dienende Formen mit Leichtigkeit gebracht werden kann, so dass er seinen Apparaten mittelst der sogenannten Glasbläserlampe die gewünschte Form geben, ja sie sich ganz selbst construiren kann. Glas.

Ohne die Kentniss, den Besitz und die Fabrikation des Glases wäre keine Astronomie, keine Mikroskopie, keine Feldmesskunst, es wäre keine Physik und Chemie in ihrer gegenwärtigen Ausdehnung denkbar.

Das Glas ist ein Product, welches durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit verschiedenen Metalloxyden, insbesondere Kali, Natron,

Digitized by Google

Kalk, Bittererde, und zuweilen auch Bleioxyd erhalten wird. Seiner chemischen Natur nach ist es ein in Glühhitze zusammengeschmolzenes Gemenge zweier oder mehrerer kieselsaurer Salze, d. h. Silicate, worunter kieselsaures Kali und kieselsaures Natron in der Regel den Hauptbestandtheil ausmachen, doch gibt es auch Gläser, die vorwiegend aus kieselsaurem Kalk oder aus kieselsaurem Bleioxyd bestehen.

Verschiedene Arten des Glases.

Die wichtigsten Glasarten sind das Bouteillen- und Fensterglas (sogenanntes grünes Glas), das weisse Glas, Spiegelglas, Krystallglas, Flint- und Crownglas, der Strass, das Email und die farbigen Gläser.

Von diesen Gläsern bestehen das Bouteillen- und Fensterglas im Wesentlichen aus vorwiegend kieselsaurer Kalkerde mit kieselsaurer Bittererde, Thonerde, Kali, Eisenoxyd und etwas Manganoxyd; das weisse böhmische vorzugsweise aus kieselsaurem Kali mit kieselsaurem Kalk; das weisse französische vorwiegend aus kieselsaurem Natron; das Krystallglas aus kieselsaurem Kali und kieselsaurem Bleioxyd; das zu optischen Zwecken, Linsen u. dgl. verwendete Flintglas ebenfalls aus kieselsaurem Kali und kieselsaurem Bleioxyd, während das Crownglas, ein ebenfalls zu optischen Zwecken verwendetes Glas, bleifrei ist, und vorwiegend kieselsaures Kali enthält.

Der Strass ist ein zur Darstellung künstlicher Edelsteine dienendes Glas, welches im Wesentlichen aus Kieselsäure, Borsäure, Bleioxyd, Kali und Natron besteht, und, falls gefärbte Edelsteine nachgeahmt werden sollen, noch einen Zusatz von gewissen anderen Metalloxyden bekommt. Gewisse Metalloxyde haben nämlich die Eigenschaft, der Glasmasse vor dem Schmelzen zugesetzt, dem Glase bestimmte Färbungen zu ertheilen.

Email ist ein leichtflüssiges, bleihaltiges Glas. Bei dem sogenannten undurchsichtigen Email wird die Undurchsichtigkeit durch einen Zusatz von Zinnoxyd bewerkstelligt. Auch das Milchglas ist ein in ähnlicher Weise durch Knochenasche undurchsichtig gemachtes Glas.

Von den farbigen Gläsern, deren Zusammensetzung im Allgemeinen die des gewöhnlichen Glases ist, wird das rothe gewöhnlich durch einen Zusatz von Eisenoxyd, Kupferoxyd, oder Gold, das gelbe durch Antimon- oder Uranoxyd, das grüne durch Kupferoxyd oder Chromoxyd, das blaue und violette durch Kobaltoxydul und Braunstein (Mangansuperoxyd) erzeugt.

Man unterscheidet zwischen leicht- und schwerschmelzbarem Glase. Die bleihaltigen Gläser sind die am leichtesten schmelzbaren; deshalb, und weil dieselben das Licht sehr stark brechen, finden diese Gläser vorzugsweise in der Optik Anwendung.

Von den gewöhnlichen weissen Gläsern ist das sogenannte Natronglas leicht schmelzbar, das böhmische Kaliglas dagegen das am schwierigsten schmelzbare, und es ist daher letzteres dem Chemiker, wo es sich um die Anwendung von Glasröhren, Retorten u. dgl. handelt, die längere

Zeit einer starken Hitze ausgesetzt werden sollen, ganz besonders unentbehrlich.

Glasfabrikation.

Die gewöhnlichen Materialien zur Glasfabrikation sind Quarz oder Sand (Kieselerde), Pottasche oder Soda (Kali und Natron), auch wohl Glaubersalz, — und Marmor, Kreide oder Kalkstein (Kalk- und Bittererde). Bei der Verfertigung des Bleiglases wird dem Glassatz noch eine gewisse Menge Mennige (Bleioxyd) zugesetzt. Diese Substanzen werden in bestimmten, je nach der Natur des zu erzielenden Glases wechselnden Verhältnissen innig gemengt, und als sogenannter Glassatz in den sogenannten Glashäfen auf den Glashütten zusammengeschmolzen. Dabei findet die chemische Vereinigung statt, und es entsteht eine flüssige Masse, welche beim Erkalten alle Grade der Weichheit durchläuft, so dass sie sich giessen, oder durch Blasen in jede beliebige Form bringen lässt. Die aus Glas gefertigten Gegenstände werden in der That durch Giessen oder durch Blasen erzeugt.

Bei der Fabrikation des weissen Glases wird dem Glassatze gewöhnlich auch etwas Mangansuperoxyd zugesetzt, welcher erfahrungsgemäss als Entfärbungsmittel wirkt. Der Grund hiervon, über den die Ansichten getheilt sind, scheint ein physikalischer und auf die Theorie der complementären Farben zurückzuführen zu sein. Auch ein Zusatz von Salpeter oder arseniger Säure wird zuweilen in ähnlicher Absicht gemacht.

Das Glas ist bereits seit den ältesten Zeiten bekannt, der Aufschwung der Glasfabrikation und seine allgemeine Anwendung datirt aber erst aus dem sechszehnten Jahrhundert, wo in Venedig auf der Insel Murano noch heute bestehende Glashütten entstanden.

III. Metalle der eigentlichen Erden.

Aluminium Al. Beryllium, Be. Zirkonium, Zr. Yttrium, Y. Erbium, E. Terbium, T. Norium, No. Thorium, Th. Lanthan, La. Didym, D. Cerium, Ce.

Allgemeiner Charakter.

Allgemeiner Charakter. Die Metalle der eigentlichen Erden sind als solche im gediegenen Zustande, mit Ausnahme des Aluminiums und Berylliums, noch wenig gekannt. Sie haben Metallglanz, sind schwerer als Wasser, haben aber im Allgemeinen ein geringes specifisches Gewicht, verbrennen erst in hohen Hitzegraden, leichter in Chlorgas, und zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, auch beim Kochen nur wenig, wohl aber unter Mitwirkung einer starken Säure. Sind an der Luft ziemlich beständig.

Digitized by Google

Die Oxyde dieser Metalle: die sogenannten Erden, sind meist weisse, in der Ofenhitze unschmelzbare, feuerbeständige, geschmack- und geruchlose Pulver, in Wasser unlöslich, und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Sie sind schwache Salzbasen, und verhalten sich gegen starke Basen, wie Kali und Natron, als Säuren, d. h. elektronegativ. Mit Wasser bilden sie in Wasser unlösliche Hydrate. Ihre Salze, zum Theil löslich, zum Theil unlöslich, haben grosse Neigung, mit anderen Salzen Doppelsalze zu bilden.

Aluminium.

Symb. Al. Aeq. 13,7. Specif. Gewicht 2,56.

Eigenschaften.

Silberweisses Metall mit etwas bläulichem Schein, von starkem Metallglanze und schönem Silberklange. Ist ductil und hämmerbar; lässt sich zu den feinsten Drähten ausziehen, zu Blech aushämmern und walzen, und feilen. Das Aluminium besitzt etwa die Härte des reinen Silbers, und wird durch Hämmern elastischer. Sein specifisches Gewicht, = 2,56, wird durch Hämmern auf 2,67 erhöht. Die Elektricität leitet es achtmal besser als Eisen.

Es schmilzt in der Rothglühhitze etwas leichter als Silber und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Das Aluminium unterscheidet sich von den bisher abgehandelten Metallen durch eine gewisse Beständigkeit. Es oxydirt sich an der Luft weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Glühen, ja selbst im Sauerstoffgas oxydirt es sich nur oberflächlich. Im compacten Zustande zersetzt es das Wasser selbst nicht bei Glühhitze; im fein vertheilten Zustande dagegen, als Pulver abgeschieden, zersetzt es das Wasser bei 100° C., wenngleich sehr langsam. Von verdünnten Säuren wird das Aluminium nur wenig angegriffen, mit Ausnahme der Chlorwasserstoffsäure, worin es sich leicht unter Wasserstoffgasentwickelung auflöst. Auch in concentrirter Salpetersäure löst es sich allmählich auf. In caustischen Alkalien ist es unter Wasserstoffgasentwickelung löslich.

Mit verschiedenen anderen Metallen vereinigt sich das Aluminium zu Legirungen von bemerkenswerthen Eigenschaften.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Aluminium findet sich als solches im gediegenen Zustande in der Natur nicht, wohl aber sind grosse Mengen im Mineralreiche in Verbindung mit Sauerstoff als sogenannte Thonerde vorhanden.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Aluminium durch Zersetzung seiner Chlorverbindung: des Chloraluminiums, durch Kalium oder Natrium in der Glühhitze. Man erhält es auf diese Weise als graues Metallpulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Im compacten Zustande erhält man das Aluminium auf folgende Weise: Man bringt in

Digitized by Google

eine weite Glasröhre Chloraluminium, führt auf mehreren Porzellanschiffchen trockenes Natrium in die Röhre, und leitet trockenes Wasserstoffgas durch die Röhre. Man erwärmt hierauf die Röhre und verstärkt die Hitze bis zur Verflüchtigung des Chloraluminiums, wobei die Dämpfe desselben über das geschmolzene Natrium streichen. Es findet nun die Umsetzung in Chlornatrium und Aluminium alsbald statt. Nach beendigter Zersetzung nimmt man die Porzellanschiffchen aus der Röhre, bringt sie in eine Porzellanröhre und erhitzt sie darin zum starken Rothglühen, während abermals trockenes Wasserstoffgas darüber geleitet wird. Hierbei verflüchtigt sich unzersetztes Chloraluminium und Chloraluminium-Chlornatrium, und das metallische Aluminium bleibt als geschmolzener Metallregulus zurück, den man durch Abwaschen mit Wasser von Chlornatrium befreit.

Auch durch Zusammenschmelzen von Kryolith (Fluoraluminium-Fluornatrium) mit Natrium und einem Gemenge von Chlornatrium und Chlorkalium, sowie durch Reduction von reinem Fluoraluminium mittelst Natrium, endlich auf elektrolytischem Wege kann man Aluminium darstellen. Das Aluminium wird in Paris gegenwärtig fabrikmässig dargestellt.

Geschichtliches. Das Aluminium wurde zuerst von Wöhler 1827 dargestellt, hierauf von ihm 1845 in compactem Zustande erhalten. In grösserem Maassstabe erhielt es 1854 H. Sainte-Claire Déville; zur gleichen Zeit wurde es von Bunsen auf elektrolytischem Wege abgeschieden. 1855 stellte es H. Rose aus Kryolith dar. Geschichtliches.

Das Aluminium wird bereits zu Löffeln, Bechern, Blechen, Drähten und Barren verarbeitet, auch zur Anfertigung feiner Gewichtssätze benutzt. Auch seine Legirungen scheinen technischer Anwendung fähig zu sein.

Verbindungen des Aluminiums mit Sauerstoff.

Es ist bis nun eine einzige Verbindung des Aluminiums mit Sauerstoff bekannt, das

Aluminiumoxyd: Al_2O_3.

Syn. Thonerde.

Wie man aus obiger Formel ersieht, ist die Zusammensetzung des Aluminiumoxydes eine von jener der bis nun abgehandelten Metalloxyde wesentlich verschiedene. Das Aluminiumoxyd ist nämlich ein sogenanntes Sesquioxyd, d. h. ein Oxyd, welches auf 2 Aeq. Metall 3 Aeq. Sauerstoff enthält. Thonerde.

Die Thonerde ist bald krystallisirt und bald amorph. Diese Verschiedenheit des Molekularzustandes bedingt auch Verschiedenheit ihrer Eigenschaften.

Digitized by Google

Die krystallisirte Thonerde bildet, im Mineralreiche vorkommend und fast rein, die unter dem Namen Saphir und Rubin bekannten kostbaren Edelsteine, und den Korund. Die Krystalle der Thonerde gehören dem hexagonalen System an, und ihre Kernform ist ein Rhomboëder.

Saphir. Der Saphir ist vollkommen durchsichtig, von starkem Glasglanz, zeigt doppelte Strahlenbrechung und zuweilen sechsstrahligen Lichtschein, besitzt eine bedeutende Härte und eine schön blaue Farbe.

Rubin. Der Rubin ist eine schön roth gefärbte Varietät des Saphirs, während gelbgefärbte Varietäten orientalische Topase, und violette orientalische Amethyste genannt werden.

Korund. Der Korund oder Diamantspath ist ebenfalls krystallisirte Thonerde. Die Krystalle sind meist rauh, zeigen nur schwachen Glasglanz und sind undurchsichtig bis durchscheinend. Ihre Farbe ist sehr verschieden, aber selten rein.

Auch auf künstlichem Wege kann man die Thonerde krystallisirt und dann in farblosen Krystallen erhalten, deren Habitus mit dem der natürlich vorkommenden übereinstimmt. Die Farben der letzteren sind der Thonerde als solcher nicht eigenthümlich und rühren von geringen Mengen beigemengter Metalloxyde her.

Die krystallisirte Thonerde ist nächst dem Diamant und dem Bor der härteste Körper. Sie ist nur im Knallgasgebläse schmelzbar und wird weder von Wasser noch von Säuren angegriffen.

Die amorphe Thonerde, wie man sie aus gewissen ihrer Verbindungen abscheiden kann, ist ein feines weisses, geschmack- und geruchloses Pulver oder heftig geglüht eine zusammengebackene, sehr harte, am Stahl Funken gebende Masse, welche an der Zunge klebt, Wasser begierig aufsaugt, ohne sich darin zu lösen, und sich, wenn sie vorher nicht geglüht war, in manchen Säuren auflöst; einmal geglüht, löst sie sich aber in Säuren nicht mehr auf. Durch Zusammenschmelzen mit ätzenden Alkalien oder saurem schwefelsauren Kali wird die unlösliche Modification wieder löslich. Vor dem Knallgasgebläse schmilzt die Thonerde zu einer farblosen durchsichtigen Kugel, welche beim Erkalten nicht selten krystallinisches Gefüge annimmt und undurchsichtig wird.

Eine in der Natur vorkommende amorphe Varietät der Thonerde
Smirgel. ist der Smirgel.

Die Thonerde unterscheidet sich in ihrem chemischen Charakter wesentlich von den bis nun abgehandelten Metalloxyden. Sie ist nämlich eine schwache Salzbasis, welche sich zwar mit Säuren zu Salzen vereinigt, aber gegen starke Basen sich elektronegativ oder als Säure verhält. Sie bildet daher zwei Reihen von Verbindungen, in welchen sie, ähnlich in dieser Beziehung dem Wasser, einmal die Rolle der Basis, und ein anderesmal die Rolle der Säure spielt.

Darstellung. Darstellung. Man erhält die amorphe Thonerde auf künstlichem Wege durch Fällen einer Alaunlösung mit kohlensaurem Ammoniak und

Glühen des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags. Noch einfacher gewinnt man sie durch Glühen von Ammoniakalaun. Krystallisirte Thonerde gewinnt man durch heftiges Glühen eines Gemenges von Alaun und schwefelsaurem Kali im Kohlentiegel, wobei sich Schwefelkalium bildet, welches in der Glühhitze die Thonerde auflöst, die sich beim Erkalten in Krystallen ausscheidet. Man behandelt die geschmolzene Masse mit Königswasser, welches die Thonerdekrystalle ungelöst lässt. Auch durch Glühen von Thonerde mit Schwefelkalium kann man die krystallisirte Thonerde erhalten. Diese künstlich dargestellten Thonerdekrystalle sind farblos.

Die natürlich vorkommenden Varietäten der krystallisirten Thonerde finden eine mannigfache Anwendung. Der Saphir, Rubin und ähnliche Varietäten als Edelsteine, der Korund und Smirgel zum Schleifen und Poliren von Glas, Metallen und anderen Edelsteinen.

Thonerde und Wasser.

Thonerdehydrat, Aluminiumoxydhydrat: Al_2O_3, 3 HO.

Thonerdehydrat.

Durch Fällung eines Thonerdesalzes mit Ammoniak erhalten, stellt das Thonerdehydrat eine gallertartige durchscheinende Masse dar, die beim Trocknen sehr schwindet und dann eine dem Gummi sehr ähnliche Substanz darstellt, die sich in Säuren leicht auflöst, damit Thonerdesalze bildend. In Wasser ist sie unlöslich, löst sich aber in kaustischem Kali und Natron in bedeutender Menge auf, indem sie sich mit diesen Metalloxyden zu Verbindungen: sogenannten Aluminaten, vereinigt, in welchen sie die Rolle der Säure spielt. In Ammoniak dagegen ist das Thonerdehydrat nicht löslich. Für organische Farbstoffe hat das Thonerdehydrat eine eigenthümliche Anziehung, und wird daher einerseits zum Entfärben gefärbter organischer Flüssigkeiten, und andererseits zur Darstellung von dauerhaft gefärbten Geweben und von Lackfarben angewendet. Das Thonerdehydrat verbindet sich nämlich mit den Farbstoffen zu unlöslichen und gleichzeitig sich auf pflanzlichen Geweben, wie Leinen oder Baumwolle, dauernd fixirenden Verbindungen. Beim Glühen verliert das Thonerdehydrat sein Hydratwasser und verwandelt sich in reine Thonerde. Das Thonerdehydrat findet sich im Mineralreiche als Gibbsit und Hydrargyllit. Ein anderes Hydrat: Al_2O_3, HO, ist der Diaspor.

Verbindungen des Aluminiumoxyds mit Säuren. Thonerdesalze.

Thonerdesalze.

Die Thonerdesalze sind zum grössten Theil in Wasser löslich. Die löslichen haben einen eigenthümlich süss-säuerlichen, stark zusammenziehenden Geschmack, und reagiren sauer. Beim Glühen verlieren sie

Digitized by Google

ihre Säure. Die in Wasser unlöslichen werden meist von Salzsäure gelöst. In den löslichen bewirkt kaustisches Kali oder Natron einen im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslichen und daher wieder verschwindenden Niederschlag von Thonerdehydrat. Nach dem Befeuchten mit wenig salpetersaurem Kobaltoxydul geben die Thonerdesalze beim Erhitzen vor dem Löthrohre eine für sie charakteristische schön blaue ungeschmolzene Masse.

Mit der Kohlensäure geht die Thonerde keine Verbindung ein.

Die neutralen Salze der Thonerde bestehen, dem Gesetze folgend, wonach in den neutralen Salzen die Anzahl der Säureäquivalente gleich ist der Anzahl der Sauerstoffäquivalente der Basis, aus einem Aequivalent Thonerde und drei Aequivalenten Säure.

Die Thonerdesalze sind endlich durch eine grosse Neigung ausgezeichnet, Doppelsalze zu bilden.

Die Thonerdesalze gehören zu den verbreitetsten Stoffen auf unserem Planeten, und finden sich in ausserordentlich zahlreichen Mineralien und Gebirgsarten; insbesondere gilt dies von den Verbindungen der Thonerde mit Kieselsäure. Im Pflanzenreiche dagegen finden sich nur zuweilen geringe Mengen von Thonerdesalzen, und im Thierreiche fehlen dieselben gänzlich.

Die wichtigeren Thonerdesalze sind folgende:

Schwefelsaure Thonerde: $Al_2O_3, 3SO_3 + 18$ aq.

Schwefelsaure Thonerde.

Künstlich dargestellt, krystallisirt die schwefelsaure Thonerde in dünnen, perlmutterglänzenden, weichen Nadeln und Blättchen, ist luftbeständig, löst sich in Wasser leicht auf und verliert beim Erhitzen ihr Krystallwasser unter starkem Aufblähen.

Diese Verbindung findet sich natürlich im Mineralreiche als sogenanntes Haarsalz oder Federalaun. Eine im Mineralreiche vorkommende schwefelsaure Thonerde mit 9 Aeq. Wasser ist der Aluminit oder Websterit.

Aluminit.

Wird im Grossen fabrikmässig dargestellt durch Erhitzen von eisenfreiem Thon mit Schwefelsäure.

Phosphorsaure Thonerde.

Phosphorsaure Thonerde.

Durch Fällung eines Thonerdesalzes mit phosphorsaurem Natron erzeugt, ist sie ein weisser, gallertartiger Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung, löslich in Säuren und kaustischem Kali.

Wavellit u. Kalait.

Das unter dem Namen Wavellit bekannte Mineral enthält phosphorsaure Thonerde von der Zusammensetzung: $4Al_2O_3, 3PO_5 + 18$ aq. mit Fluoraluminium. Ein ähnliches, phosphorsaure Thonerde enthaltendes Mineral ist der Kalait, dessen schön gefärbte Varietäten als Tür-

kis oder Turquoise einen vielfach zu Schmuckgegenständen verarbeiteten Edelstein darstellen.

Kieselsaure Thonerde

Kieselsaure Thonerde.

ist der wesentliche Bestandtheil einer grossen Menge von Mineralien und Gesteinsarten, des Thons, Lehms, des Porzellans, Steinguts, aller Töpfer- und Thonwaaren, ferner des Ultramarins*) und des hydraulischen Kalks oder Caements, bei welchem seine Eigenschaft, unter dem Wasser zu erhärten, von seinem Gehalte an kieselsaurer Thonerde wesentlich abhängig ist.

Folgende Mineralien enthalten kieselsaure Thonerde in verschiedenen Sättigungsverhältnissen als wesentlichen oder alleinigen Bestandtheil:

Kollyrit	$3\,Al_2O_3, SiO_3 + 15$ aq.,
Andalusit	$4\,Al_2O_3, 3\,SiO_3$,
Chiastolith	$2\,Al_2O_3, 3\,SiO_3$,
Disthen	$2\,Al_2O_3, SiO_3$,
Allophan	Formel nicht festgestellt,
Kaolin	$3\,Al_2O_3, 4\,SiO_3 + 6$ aq.

Thon.

Der sogenannte Thon ist im Wesentlichen stets kieselsaure Thonerde, enthält aber meist noch kohlensauren Kalk, Bittererde und Eisenoxydul, Eisen- und Manganoxyd, andere Mineralien und organische Stoffe beigemengt, wodurch seine Eigenschaften nach dem Vorwalten der einen oder anderen Beimengung wesentlich modificirt werden. Der reinste Thon ist der Kaolin oder die Porzellanerde. Diese ist weiss, weich, zerreiblich, fühlt sich fettig an, und lässt beim Anhauchen den sogenannten Thongeruch wahrnehmen. In Wasser zerfällt der Thon zu einem Teig von verschiedener Zähigkeit, der beim Trocknen schwindet; bei vorsichtigem Glühen verliert er sein Wasser, vermindert sein Volumen, und wird zu einer harten, nun viel weniger porösen Masse (gebrannter Thon). Der reinste Thon ist im heftigsten Essenfeuer unschmelzbar, wird aber darin weich. Salz- und Salpetersäure haben keine Einwirkung darauf, von verdünnter Schwefelsäure aber wird er in der Hitze zersetzt. Auch durch Glühen oder Kochen mit kaustischen Alkalien wird der Thon zersetzt.

Kaolin.

Je nach ihrer Reinheit und ihrer Anwendung führen die Thone verschiedene Namen, als Porzellanthon, Pfeifenthon, Fayencethon, Kapselthon, Töpferthon, Ziegelthon.

Arten des Thons.

Die Thonarten, welche mit Wasser einen sehr zähen, knetbaren Teig geben, nennt man fette oder plastische. Es sind die reinsten. Durch die Beimengung fremdartiger Stoffe verliert der Thon diese Eigenschaft

*) Der jetzt fabrikmässig bereitete künstliche Ultramarin ist im Wesentlichen ein Gemenge von kieselsaurer Thonerde mit Schwefelnatrium und etwas Eisen.

mehr und mehr, und heisst dann magerer Thon. Thone, welche sehr viel kohlensauren Kalk enthalten, heissen Mergel. Walkererde, Ockererde und Sienische Erde sind im Wesentlichen ebenfalls den Thonarten beizuzählen, und der hydraulische Kalk oder das Caement ist ein Kalkstein, der 10 — 20 Proc. kieselsaure Thonerde enthält.

Durch die Beimengung von Kalk und Eisenoxyd werden die Thone leichter schmelzbar.

Thonerde-Doppelsalze.

Verbindungen der Thonerdesalze mit anderen Salzen. Thonerde-Doppelsalze.

Alaun.

Die wichtigsten dieser zahlreichen Verbindungen sind die Alaune und die Thonerde-Doppelsilicate.

Schwefelsaure Kali-Thonerde. $KO,SO_3.Al_2O_3,3SO_3 + 24$ aq.

Alaun.

Kali-Alaun.

Dieses sehr wichtige und in der Technik vielfach angewandte Thonerde-Doppelsalz krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, regulären, wohlausgebildeten, zuweilen sehr grossen Octaëdern, schmeckt säuerlich-adstringirend, ist schwer löslich in kaltem, dagegen leicht löslich in heissem Wasser. Beim Erwärmen schmilzt er in seinem Krystallwasser, verliert dieses und verwandelt sich in eine schwammige, weisse, undurchsichtige, in Wasser nur sehr langsam wieder lösliche Masse. Durch starkes Glühen wird er zersetzt. Mit Kohle gemengt und geglüht, hinterlässt er ein fein zertheiltes Gemenge von Thonerde, Schwefelkalium und Kohle, welches einen Pyrophor darstellt, indem es an feuchter Luft sich von selbst entzündet.

Wird eine Alaunlösung so lange mit kohlensaurem Kali versetzt, als sich der anfänglich entstehende Niederschlag wieder auflöst, und dann die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt der Alaun in Würfeln als sogenannter kubischer Alaun.

Man erhält den Alaun als Krystallpulver beim Vermischen concentrirter Auflösungen von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Thonerde. Er wird aber gewöhnlich im Grossen auf den sogenannten Alaunwerken gewonnen, und zwar je nach der Oertlichkeit und dem am leichtesten zu Gebote stehenden Material:

1. Durch Behandlung von Thon mit concentrirter Schwefelsäure, und Zusatz von schwefelsaurem Kali zu der so gebildeten schwefelsauren Thonerde.

2. Durch Auslaugen alaunhaltiger vulkanischer Erde, oder des namentlich bei Tolfa in der Nähe von Rom vorkommenden Alaunsteins, nach vorgängigem Rösten des letzteren (römischer Alaun).

Digitized by Google

3. Aus dem Alaunschiefer, einem mit Braunkohle und Schwefeleisen gemengten Thon, indem man denselben der freiwilligen Verwitterung überlässt oder röstet, wobei sich das darin enthaltene Zweifach-Schwefeleisen zu schwefelsaurem Eisenoxydul und freier Schwefelsäure oxydirt: ($Fe S_2 + 7 O = Fe O, S O_3 + S O_3$), welch letztere mit der Thonerde sich zu schwefelsaurer Thonerde vereinigt. Die geröstete oder verwitterte Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die Salzlauge concentrirt, wobei schwefelsaures Eisenoxydul sich ausscheidet, und die Mutterlauge mit schwefelsaurem Kali versetzt zur Krystallisation gebracht.

Der Alaun wird in der Färberei, zur Lederbereitung und in der Medicin angewendet.

Wenn man eine Auflösung von schwefelsaurer Thonerde, statt mit schwefelsaurem Kali, mit schwefelsaurem Natron oder schwefelsaurem Ammoniak versetzt und zur Krystallisation abdampft, so erhält man Doppelsalze, welche in ihren Eigenschaften mit dem Alaun die grösste Uebereinstimmung zeigen, genau dieselbe Krystallform bezitzen und auch ebenso viele Aequivalente Krystallwasser enthalten. Alaune.

Der gewöhnliche Alaun und diese Verbindungen enthalten eine gleiche Aequivalentenzahl auf gleiche Weise verbundener Elemente, sie sind daher isomorph. Die Uebereinstimmung des Typus dieser Doppelsalze ergibt sich aus nachstehender Formelzusammenstellung:

$K O, S O_3 . Al_2 O_3, S O_3 + 24$ aq. = Kalialaun,
$Na O, S O_3 . Al_2 O_3\ S O_3 + 24$ aq. = Natronalaun,
$(N H_4) O, S O_3 . Al_2 O_3, S O_3 + 24$ aq. = Ammoniakalaun.

Die Beziehungen dieser Verbindungen drückt man auch wohl so aus, dass man sagt, das Kali im Alaun könne durch das damit isomorphe Natron oder Ammoniumoxyd vertreten oder ersetzt werden, und man nennt daher auch alle diese Verbindungen Alaune.

Der Ammoniakalaun kommt nicht selten statt des Kalialauns in den Handel, und ersetzt letzteren in seinen Anwendungen vollkommen. Ammoniakalaun.

Indem in den Alaunen die Thonerde durch die damit isomorphen Sesquioxyde: Eisenoxyd, Manganoxyd und Chromoxyd vertreten oder ersetzt werden kann, entstehen weitere Reihen von Doppelsalzen, deren Krystallform, deren Eigenschaften und deren Formel mit denen der übrigen Alaune übereinstimmen, nämlich:

$K O, S O_3 . Fe_2 O_3, 3 S O_3 + 24$ aq. = Eisenalaun.
$K O, S O_3 . Mn_2 O_3, 3 S O_3 + 24$ aq. = Manganalaun.
$K O, S O_3 . Cr_2 O_3, 3 S O_3 + 24$ aq. = Chromalaun.

Auch in diesen Alaunen kann das Kali wieder durch Natron oder Ammoniumoxyd vertreten werden, woraus ein Natron-, ein Ammoniak-, Eisenalaun u. s. w. hervorgehen.

Auf die Existenz dieser Verbindungen gründet sich hauptsächlich die Lehre von der Isomorphie (vgl. S. 69).

Digitized by Google

Thonerde-Doppelsilicate.

Thonerde-Doppelsilicate.

Kommen im Mineralreiche in zahlreichen Varietäten vor. Die wichtigeren sind:

Kieselsaure Kali-Thonerde: $KO, SiO_3 . Al_2O_3, 3 SiO_3$

bildet das unter dem Namen Feldspath bekannte Mineral, welches für sich in zahlreichen Mineralspecies in Krystallen des klinorhombischen Systems vorkommt, aber auch einen Hauptgemengtheil des Granits, Gneisses, Syenits, Porphyrs und anderer Gebirgsarten bildet. Der Feldspath wird durch Säuren nicht zersetzt.

Ein anderes Doppelsalz von kieselsaurem Kali mit kieselsaurer Thonerde von der Formel: $KO, SiO_3 . 4 Al_2O_3, SiO_3$, ist der Glimmer, ebenfalls ein wesentlicher Gemengtheil vieler krystallinischer Gebirgsarten, wie des Granits, Gneisses und Glimmerschiefers.

Der Granit ist eine aus Feldspath, Glimmer und Quarz bestehende Gesteinsart des Urgebirges, der Gneiss hat dieselben Bestandtheile mit vorwaltendem Glimmer.

So wie sich im Kalialaun das Kali durch Natron vertreten lässt, ohne Aenderung der Krystallform, ebenso ist im Feldspath das Kali zuweilen durch Natron ersetzt.

Kieselsaure Natron-Thonerde: $NaO, SiO_3 . Al_2O_3, 3 SiO_3$

ist nämlich das dem Feldspath sehr ähnliche, unter dem Namen Natron-Feldspath oder Albit bekannte Mineral.

Kieselsaure Lithion-Thonerde

ist der Hauptbestandtheil des Petalits.

Auch mit Kalk, Bittererde, Eisenoxydul, Manganoxydul und Baryt bildet die kieselsaure Thonerde zahlreiche Doppelsilicate, wozu unter Anderem die Granaten und Zeolithe gehören.

Die allgemeine Formel der Granaten, wenn wir die Metalle mit R bezeichnen, ist:

$$3 RO, SiO_3 . R_2O_3, . SiO_3,$$

worin R_2O_3 Thonerde, oder ein anderes damit isomorphes Sesquioxyd bedeutet.

Verbindungen der Thonerde mit anderen basischen Metalloxyden. — Aluminate.

Aluminate.

Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass sich die Thonerde gegen starke Salzbasen wie eine schwache Säure verhält. Solche Verbindun-

Digitized by Google

gen, entstanden durch Vereinigung von Salzbasen mit Thonerde, nennen wir Aluminate. Hierher gehören die Verbindungen von Thonerde mit Kali, Natron, Lithion, Baryt, Kalk u. a. m., sowie mehrere Mineralien, die das Gemeinsame haben, dass sie alle in regulären Octaëdern krystallisiren. Namentlich:

Spinell	MgO, Al_2O_3,
Gahnit	ZnO, Al_2O_3,
Pleonast	FeO, Al_2O_3,
Chrysoberyll . .	Be_2O_3, Al_2O_3.

Bei den Aluminaten kommt es häufig vor, dass in ihnen der elektropositive Bestandtheil durch damit isomorphe andere Basen ersetzt ist.

Der Spinell ist ein geschätzter Edelstein.

Verbindungen des Aluminiums mit Salzbildnern.

Haloidsalze des Aluminiums.

Haloidsalze des Aluminiums.

Chloraluminium: Al_2Cl_3.

Chloraluminium.

Das wasserfreie Chloraluminium stellt eine gelbliche, durchscheinend krystallinische, an der Luft schwach rauchende Masse dar, welche sehr flüchtig, in kleinen Mengen beim Erhitzen rasch verdampft, in grösserer Menge aber geschmolzen werden kann. Das Chloraluminium ist zerfliesslich, und löst sich in Wasser unter starker Erhitzung auf. Die wässrige Lösung, in der Wärme abgedampft, zersetzt sich in Thonerde und Salzsäure. Im leeren Raum aber der freiwilligen Verdunstung überlassen, setzt die Lösung säulenförmige Krystalle von wasserhaltigem Chloraluminium von der Formel $Al_2Cl_3 + 12$ aq. ab.

Das wasserfreie Chloraluminium wird durch Glühen eines Gemenges von Thonerde und Kohle im Chlorgasstrome erhalten, und gegenwärtig zur Gewinnung des Aluminiums im Grossen fabrikmässig dargestellt.

Fluoraluminium: Al_2F_3.

Fluoraluminium.

Farblose, würfelförmige Krystalle, den Flussspathkrystallen oft sehr ähnlich. Unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Säuren. Erst in der Weissglühhitze verflüchtigbar.

Wasserhaltiges Fluoraluminium erhält man durch Abdampfen einer Auflösung von Thonerdehydrat in wässriger Flusssäure. Dasselbe ist eine gelbe, durchscheinende, zähe, dem arabischen Gummi ähnliche Masse, die in Wasser löslich ist und in der Lösung Glas angreift. Man erhält das wasserfreie Fluoraluminium durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Aluminium, durch Behandlung von Thonerde mit wässriger Flusssäure,

Abdampfen und Glühen des Rückstandes in einer aus Kohle gefertigten Röhre im Wasserstoffgasstrome bis zur Weissgluth, endlich durch Erhitzen eines Gemenges von Thonerde und Flussspathpulver im Kohlerohr in einem Strom von Chlorgas bis zur Weissgluth.

Das Fluoraluminium bildet mit anderen Fluormetallen eigenthümliche, zum Theil in Wasser lösliche und krystallisirbare Doppelverbindungen.

Topas. Der unter dem Namen Topas bekannte Edelstein ist eine Doppelverbindung von Fluoraluminium mit kieselsaurer Thonerde.

Aluminium und Schwefel.

Schwefelaluminium.

Schwefelaluminium. Schwarze bis schwarzgraue zusammengesinterte Masse, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmend. Nicht flüchtig, in Rothglühhitze, bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasserdampf, sich in Schwefelwasserstoff und Thonerde zersetzend. Auch in der Kälte zersetzt es sich mit Wasser in Schwefelwasserstoff und Thonerdehydrat, in ähnlicher Weise in dieselben Producte beim Liegen an der Luft, wobei es zu einem weissgrauen Pulver zerfällt.

Man erhält das Schwefelaluminium durch Erhitzen von Aluminium in Schwefeldampf, oder durch Weissglühen von Thonerde im Kohlerohr in einem Strome von trockenem Schwefelkohlenstoffdampf.

Legirungen des Aluminiums.

Legirungen des Aluminiums. Das Aluminium vereinigt sich, wenngleich ziemlich schwierig, mit verschiedenen Metallen, und im Allgemeinen sind diese Legirungen durch Härte und Sprödigkeit ausgezeichnet. Am leichtesten noch legirt es sich mit Eisen, Kupfer, Gold, Platin, Zinn und Zink. Die Legirung mit Silber ist leicht schmelzbar und kann zum Löthen des Aluminiums angewendet werden.

Beryllium.

Syn. Glycium. Symb. Be oder Gl. Aeq. 7. Specif. Gewicht 2,1.

Eigenschaften. Zinkweisses Metall, hämmerbar, ductil, schmilzt etwas leichter wie Silber, an der Luft unveränderlich, sich auch in Glühhitze nur oberflächlich oxydirend, zersetzt das Wasser nicht bei gewöhnlicher und nicht bei höherer Temperatur, verbrennt beim Erhitzen in Chlorgas zu Chlorberyllium. Salzsäure löst das Beryllium leicht auf, ebenso Schwefelsäure, Salpetersäure dagegen greift es wenig an. Auch von Kali wird es leicht aufgelöst. Silicium gibt damit eine spröde Legirung.

Vorkommen. Das Beryllium kommt in der Natur nur in Verbindung mit Sauerstoff in einigen selteneren Mineralien vor, so im Phenakit, Beryll, Euklas, Chrysoberyll, Helvin und einigen anderen. Vorkommen und Darstellung.

Darstellung. Die Darstellung des Berylliums ist ganz analog der des Aluminiums.

Es wurde zuerst von Wöhler und Bussy 1828 isolirt, 1854 aber von Debray nach der für die Reduction des Aluminiums in Anwendung gebrachten Methode in grösserem Maassstabe dargestellt.

Verbindungen des Berylliums.

Sie bieten mit den Aluminiumverbindungen die grösste Analogie dar, wie denn überhaupt Aluminium und Beryllium in einem ähnlichen Verhältnisse zu einander stehen, wie Kalium und Natrium, oder Baryum und Strontium. Verbindungen des Berylliums.

Das Berylliumoxyd, die Beryllerde oder Süsserde: $Be_2 O_3$, verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrate: $Be_2 O_3, 4 HO$, mit Säuren zu den Beryllerdesalzen, und mit Basen zu ähnlichen Verbindungen, wie sie die Thonerde eingeht.

Die Beryllerdesalze haben einen zusammenziehenden, aber zugleich süsslichen Geschmack, reagiren sauer, sind grösstentheils in Wasser löslich und farblos. Kohlensaures Ammoniak fällt daraus kohlensaure Beryllerde, die in überschüssigem kohlensauren Ammoniak löslich ist. Kali und Natron fällen Beryllerdehydrat, das im Ueberschuss des Fällungsmittels sich auflöst, aber beim Kochen der alkalischen Lösungen fällt das Beryllerdehydrat wieder nieder. Die schwefelsaure Beryllerde: $Be_2 O_3, 3 S O_3$, gibt mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz, welches aber nur schwierig krystallisirt zu erhalten ist, und eine von den Alaunen ganz abweichende Zusammensetzung besitzt. Seine Formel ist nämlich: Beryllerdesalze.

$$Be_2 O_3, 3 S O_3 . 3 (K O, S O_3) + 6 \text{ aq.}$$

Die Beryllerdesalze unterscheiden sich von den Thonerdesalzen hauptsächlich dadurch, dass das aus ersteren gefällte Hydrat in kohlensaurem Ammoniak löslich ist, und dass es aus den alkalischen Auflösungen beim Kochen herausfällt. Auch verbindet sich die Thonerde nicht mit Kohlensäure, während die Beryllerde sich damit zu einem Salze vereinigt, und ihr Hydrat schon an der Luft Kohlensäure absorbirt.

Reine kieselsaure Beryllerde ist das Mineral Phenakit:

$$Be_2 O_3, Si O_3.$$

Der Beryll ist ein Doppelsilicat, bestehend aus kieselsaurer Thonerde und kieselsaurer Beryllerde: Beryll und Smaragd.

$$Be_2 O_3, Si O_3 . Al_2 O_3, Si O_3,$$

und der als Smaragd bekannte kostbare Edelstein eine schön grün gefärbte Varietät davon.

Digitized by Google

Der Chrysoberyll ist ein Aluminat: Al_2O_3, Be_2O_3, und der Euklas ebenfalls ein Thonerde-Beryllerde-Doppelsilicat.

Die übrigen Verbindungen des Berylliums sind, soweit sie gekannt sind, den Aluminiumverbindungen vollkommen analog.

Die Beryllerde wurde 1797 von Vauquelin entdeckt.

Was die übrigen Metalle anbelangt, die zur Gruppe der Metalle der Erden gehören, so sind sie noch so wenig gekannt und bieten daher ein so beschränktes praktisches Interesse dar, dass es für den Zweck dieses Lehrbuchs genügen wird, nur das auf ihr Vorkommen Bezügliche hier anzuführen.

Zirconium. Das Zirconium ist ein Bestandtheil des Zircons oder Hyacinths: Zr_2O_3, SiO_3, eines ziemlich seltenen und als Edelstein verwendeten Minerals. Es findet sich besonders schön auf der Insel Ceylon, im Ilmengebirge bei Mialsk im Ural, und im südlichen Norwegen.

Yttrium. Das Yttrium ist der Hauptbestandtheil des Gadolinits, eines sehr seltenen schwarzen Minerals, welches vorzugsweise in Schweden und Norwegen vorkommt. Der sogenannte Ytterspath ist phosphorsaure Yttererde.

Erbium und Terbium. Erbium und Terbium finden sich neben der Yttererde in den Yttererde enthaltenden Mineralien.

In ähnlicher Weise ist in den Zirkonerde haltenden Mineralien das Norium enthalten.

Norium und Thorium. Thorium findet sich in der Thorerde, welche an Kieselsäure gebunden in dem Thorit, und an Tantalsäure gebunden im Pyrochlor vorkommt.

Lanthan, Didym und Cer. Lanthan, Didym und Cerium finden sich in einigen selteneren Mineralien, gewöhnlich nebeneinander vorkommend, namentlich im Cerit: Ceroxyd, Lanthan- und Didymoxyd; an Kieselsäure gebunden im Orthit und Gadolinit, sämmtlich Doppelsilicaten.

B. Schwere Metalle.

I. Unedle Metalle.

Eisen, Fe. Mangan, Mn. Nickel, Ni. Kobalt, Co. Zink, Zn. Cadmium, Cd. Blei, Pb. Wismuth, Bi. Kupfer, Cu. Uran, U.

Allgemeiner Charakter. Allgemeiner Charakter. Die unter der Bezeichnung unedle Metalle zusammengefassten Metalle zeigen in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten nicht jene grosse Uebereinstimmung, die wir bei den zu einer Gruppe gehörigen Metallen der bis nun abgehandelten Gruppen be-

Digitized by Google

obachten. Alle haben einen ausgezeichneten Metallglanz, sie sind sechs- bis zwölfmal schwerer wie Wasser, und oxydiren sich beim Erhitzen an der Luft. Alle sind ferner schmelzbar, doch ist ihr Schmelzpunkt ein sehr verschiedener, so dass man sie in leicht- und schwerschmelzbare eintheilen könnte. Zu ersteren gehören Zink, Cadmium, Blei und Wismuth, zu letzteren Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Uran und Kupfer. Die leichtschmelzbaren sind zugleich bis zu einem gewissen Grade flüchtig, und verdampfen in hohen Hitzegraden. Einige davon zersetzen das Wasser beim Glühen, oder unter Mitwirkung einer Säure (Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Zink, Kadmium, Uran), andere zersetzen das Wasser nicht (Blei, Wismuth, Kupfer). Von Salpetersäure werden alle oxydirt, und alle sind durch Wasserstoff aus ihren Oxyden reducirbar.

Mit Sauerstoff vereinigen sie sich meist in mehreren Verhältnissen. Die Oxyde sind meist basischer Natur und gefärbt. Die Hydrate dieser Oxyde sind entweder farblos, oder heller gefärbt, wie die Oxyde. Durch blosses Glühen verlieren sie ihren Sauerstoff nicht, wohl aber werden sie durch Wasserstoff und Kohle reducirt. Sie sind in Wasser unlöslich, und, mit Ausnahme des Bleioxyds, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Ihre Salze sind theils gefärbt und theils ungefärbt, nur zum Theile löslich in Wasser.

Eisen. *Ferrum.*

Symb. Fe. Aeq. 28. Specif. Gewicht 7,8439.

Eigenschaften des chemisch reinen Eisens

Das chemisch reine Eisen besitzt eine fast silberweisse Farbe, einen schuppig-muschligen, zuweilen krystallinischen Bruch, ausgezeichneten Metallglanz und einen hohen Grad von Politurfähigkeit. Das Eisen ist ductil und hämmerbar, wird in der Rothgluth weicher und zäher, und besitzt die Eigenschaft, sich in der Weissglühhitze zusammenschweissen zu lassen, d. h. es lassen sich einzelne Stücke bei dieser Temperatur durch Hämmern oder Pressen zu einem einzigen vereinigen. In noch höheren Hitzegraden schmilzt es, gehört aber zu den strengflüssigsten, d. h. schwerstschmelzbaren Metallen. Aus dem geschmolzenen Zustande beim Erkalten erstarrend, zeigt es krystallinische Textur. Bei gleicher Härte ist das Eisen von allen Metallen das zäheste. Eine weitere Eigenthümlichkeit desselben ist, dass es vom Magnete angezogen wird, d. h. magnetisch ist.

An trockener Luft verändert sich das Eisen nicht, in feuchter dagegen bedeckt es sich bald mit einer Oxydschicht: es rostet, auch in lufthaltigem Wasser oxydirt es sich. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es unter gewöhnlichen Bedingungen das Wasser nicht, wird aber Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet, so wird es auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers oxydirt und der Wasserstoff wird frei. Hierauf

Digitized by Google

beruht eine Methode der Darstellung des Wasserstoffgases. Von verdünnten Säuren wird es unter Wasserzersetzung leicht aufgelöst, dagegen ist es in concentrirten Säuren nur schwierig löslich. Durch verschiedene Umstände kann es seine Löslichkeit in Säuren, namentlich in Salpetersäure, verlieren; man nennt diesen Zustand Passivität des Eisens.

Das Eisen findet bekanntlich eine höchst ausgedehnte Anwendung, und wird im Grossen hüttenmännisch gewonnen. So gewonnen stellt es das zu den verschiedenen Anwendungen dienende gewöhnliche Eisen dar. Dieses aber ist keineswegs reines Eisen, sondern enthält geringe Mengen von Kohlenstoff und Silicium, Schwefel und Phosphor, durch welche Beimengungen seine Eigenschaften je nach ihrer Menge sehr wesentlich modificirt werden. Namentlich gilt dies aber vom Kohlenstoff und Silicium. Je nach der Menge dieser Beimengungen führt das gewöhnliche Eisen die Bezeichnungen: Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl.

Roheisen. 1. Guss- oder Roheisen. Dasselbe enthält 3,1 — 5,2 Procent Kohlenstoff, theils chemisch gebunden, theils in Gestalt von Graphitblättchen eingemengt, ausserdem veränderliche kleine Mengen von Silicium, Phosphor, Arsen, Mangan und Schwefel, auch wohl Aluminium.

Das Gusseisen ist viel leichter schmelzbar als die übrigen Eisensorten und namentlich chemisch reines Eisen (daher seine Anwendung in den Eisengiessereien zu Gusswaaren), ist aber spröde, nicht schmiedebar, und lässt sich auch nicht schweissen. In der Rothgluth wird es weich und lässt sich dann sägen. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Entwickelung eines übelriechenden, kohlehaltigen Wasserstoffgases auf, während Kohle, Phosphor- und Arseneisen und Kieselsäure zurückbleiben. In Salzsäure löst es sich mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes, der Siliciumoxyd enthält. Auch in verdünnter Salpetersäure löst es sich mit Zurücklassung seines ganzen Kohlenstoffgehaltes. Die Farbe des Gusseisens ist verschieden. Man unterscheidet weisses und graues Roheisen. Ersteres, von weisser Farbe und starkem Glanze, heisst Spiegeleisen, wenn der Glanz besonders stark und spiegelnd ist. Es ist sehr hart und spröde. Das graue Roheisen ist schwarz- bis lichtgrau, weniger hart, leicht zu feilen oder zu bohren, aber etwas schwieriger schmelzbar, wie das weisse.

Stabeisen. 2. Stab- oder Schmiedeeisen. Das Stabeisen ist ein reineres Eisen wie das Roheisen. Es enthält etwa noch $^1/_2$ Proc. Kohlenstoff, nebst Spuren von Silicium und Mangan.

Das Stabeisen schmilzt erst in der höchsten Weissglühhitze, ist aber schmiede- und schweissbar (daher der Name Schmiedeeisen). Es ist politurfähig, im Bruche lichtgrau, und geschmiedet von sehnigem, zackigem Bruche. Vermöge dieses sehnig zackigen Gefüges besitzt das Stabeisen einen hohen Grad von Zähigkeit; es ist das härteste und zugleich zäheste geschmeidige Metall. Durch verschiedene Umstände, namentlich durch oft wiederholte Erschütterungen, wie dasselbe als Material zu Kettenbrücken, Locomotiveaxen und Rädern u. dgl. zu erleiden hat,

Digitized by Google

scheint das Stabeisen sein faseriges Gefüge verlieren, und ein körniges annehmen zu können, wodurch es seine Zähigkeit bis zu einem gewissen Grade einbüsst.

Das Stabeisen an der Luft zur Rothgluth erhitzt, oxydirt sich sehr rasch, indem es sich mit einer unter dem Schlage des Hammers abspringenden schwarzen Oxydhaut von Eisenoxyduloxyd (Hammerschlag) bedeckt. Glühend in Wasser getaucht, d. h. abgelöscht, wird es nicht härter und lässt sich noch schmieden. Es findet von den Eisensorten wohl die ausgedehnteste Anwendung.

Enthält das Schmiedeeisen eine gewisse, wenngleich geringe Menge Schwefel, so zerbröckelt es, wenn es rothglühend gehämmert wird; solches Schmiedeeisen heisst rothbrüchig. Enthält es Phosphor, so lässt es sich zwar glühend verarbeiten und schweissen, bricht aber in der Kälte schon beim Biegen (kaltbrüchig). Ein gewisser Gehalt an Silicium macht das Schmiedeeisen faulbrüchig, d. h. macht es hart und spröde.

Das Stabeisen erweicht in der Rothglühhitze sehr bedeutend, und lässt sich daher zu sehr feinem Draht ausziehen, mit Kohle geschmolzen verwandelt es sich in Roheisen.

3. Stahl. Der Stahl ist eine Eisensorte, welche mehr Kohlenstoff wie das Stabeisen, aber weniger wie das Roheisen enthält. Sein Kohlenstoffgehalt beträgt etwa 1 Proc. Ausserdem enthält er nicht selten Spuren von Silicium, Aluminium und Mangan. Der Stahl besitzt eine grauweisse Farbe, ein sehr feinkörniges, gleichartiges, aber durchaus nicht sehnig-faseriges Gefüge, ist im höchsten Grade politurfähig und weniger zähe, aber härter und spröder als Stabeisen. Wird Stahl zum Glühen erhitzt und hierauf durch Eintauchen in kaltes Wasser plötzlich abgekühlt (abgelöscht), so wird er sehr hart, spröde und zugleich elastisch. er wird zu sogenanntem gehärteten Stahl. Der gehärtete Stahl verliert aber seine Härte wieder, wenn man ihn zum Glühen erhitzt und dann langsam abkühlen lässt. Dieses Verfahren nennt man das Anlassen des Stahls. Dieses Anlassen wird mit dem Stahl gewöhnlich vorgenommen, um ihm einen Theil seiner Härte zu nehmen und ihn für gewisse Anwendungen geeignet zu machen. Beim Erhitzen verändert der Stahl seine Farbe. Bei 215° C. an der Luft erhitzt, wird er strohgelb, dann dunkelgelb, purpurfarben, bei 282° C. violett, dann dunkelblau, endlich hellblau. Da diese verschiedenen Farben bestimmten Temperaturen entsprechen, so zeigen sie beim Anlassen des gehärteten Stahls den Grad seiner Erweichung an, und es gibt demnach die Farbe den Anhaltspunkt für den Grad des Anlassens des Stahls, welchen derselbe zu bestimmten Anwendungen, zu Messern, Sägen, Uhrfedern u. s. w., erfordert. Stahl.

Durch wiederholtes Glühen an der Luft wird der Stahl unter Verbrennung des Kohlenstoffs in Stabeisen verwandelt. Er ist in Rothgluth

schmiedebar und in Weissgluth schweissbar, schmilzt leichter als Stabeisen aber schwerer als Gusseisen. Er wird vom Magnete angezogen und behält den Magnetismus.

Arten desselben.

Die wichtigsten Stahlsorten sind der Rohstahl, Caementstahl oder Brennstahl, der Gussstahl und der Damascenerstahl, welch letzterer die Eigenschaft besitzt, auf der Oberfläche, mit Säuren geätzt, verschiedenartig gefärbte Adern (die Damascirung) zu zeigen. Eine Varietät des Damascenerstahls ist der indische Wootz.

Obgleich man über die Art, in welcher der Kohlenstoff in den verschiedenen Eisensorten vorkommt, noch nicht ganz im Klaren ist, so ist doch so viel gewiss, dass er zum Theile wenigstens in chemischer Verbindung als Kohlenstoffeisen vorhanden ist; dass die verschiedenen Eigenschaften der Eisensorten ganz wesentlich von ihrem Kohlenstoffgehalte abhängig sind, ergibt sich daraus, dass wir, je nachdem wir ihnen Kohlenstoff zuführen oder entziehen, sie willkürlich ineinander verwandeln können.

Vorkommen des Eisens.

Vorkommen des Eisens. Im gediegenen Zustande findet sich das Eisen in der Natur nur selten, zunächst als sogenanntes Meteoreisen in den Meteorsteinen, oder Aerolithen, aus dem Himmelsraume auf unseren Erdkörper herabgefallenen und immer noch von Zeit zu Zeit herabfallenden mineralischen Massen, über deren Ursprung man noch keineswegs im Reinen ist, die aber ihrer chemischen Zusammensetzung nach genau gekannt sind und in zwei Arten zerfallen. Die eine Art besteht vorzugsweise aus gediegenem Eisen mit Nickel, sogenanntem Nickeleisen, nebst geringen Mengen von Mangan, Kobalt und anderen Stoffen, die andere, seltenere, Art ist ein Gemenge von verschiedenen krystallinischen Silicaten, wie Augit, Labrador, Albit und Hornblende ohne Eisen oder sehr zurücktretendem Eisengehalt. Geringe Mengen von gediegenem Eisen in Gestalt von Körnern sind ferner im Glimmerschiefer und Cerit gefunden worden. Mit anderen Elementen verbunden findet sich das Eisen in der Natur ausserordentlich verbreitet, und bildet im Mineralreiche, vorzugsweise an Sauerstoff und Schwefel gebunden, eine grosse Anzahl sehr wichtiger und in mehr oder minder mächtigen Lagern vorkommender Mineralien, die man unter der Bezeichnung Eisenerze zusammenzufassen pflegt; gewisse Verbindungen desselben finden sich ferner in Brunnen- und Mineralwässern, welch letztere bei einem vorwiegenden Gehalte an Eisen den Namen Eisensäuerlinge und Stahlquellen führen. Auch in der organischen Natur ist das Eisen ziemlich verbreitet; so enthält namentlich der dem Blute eigenthümliche rothe Farbstoff: das Blutroth, Eisen als wesentlichen Bestandtheil, ebenso der grüne Farbstoff der Blätter: das Blattgrün.

Darstellung und Gewinnung des Eisens.

Darstellung und Gewinnung des chemisch reinen Eisens,

Chemisch reines Eisen erhält man durch heftiges Glühen eines Gemenges von zerschnittenem feinen Eisendraht und reinem Eisenoxyd, Eisenoxyduloxyd oder Magneteisenstein und Glaspulver. Das Erhitzen muss in einem verschlossenen und verkitteten Tiegel bis zur stärksten Weissgluth fortgesetzt werden. Der Sauerstoff des zugesetzten Oxyds oder Oxydoxyduls verbrennt hierbei den Kohlenstoff des Stabeisens (des Eisendrahts), während das überschüssige Oxyd vom schmelzenden Glase aufgenommen wird. Auch durch Reduction von Eisenoxyd mittelst Wasserstoffgas in mässiger Hitze erhält man chemisch reines Eisen als schwarzes Pulver, welches aber in dieser feinen Vertheiluug einen sogenannten Pyrophor darstellt, und beim Zutritt der Luft sogleich sich entzündet und zu Eisenoxyd verbrennt. Durch Erhitzen von Eisenchlorür in einer Glasröhre, durch welche man trockenes Wasserstoffgas leitet, erhält man chemisch reines Eisen in Gestalt eines die Glaswände überziehenden glänzenden Metallspiegels.

Das Eisen, so wie es gewöhnlich verarbeitet wird, und zu den so ausserordentlich zahlreichen Anwendungen dient, wird im Grossen durch einen ziemlich complicirten Hüttenprocess gewonnen. Die wesentlichsten Momente dieses Processes sind folgende:

des Gusseisens,

Die das Eisen als Oxyd enthaltenden Erze werden zur Entfernung von Schwefel, Arsen und anderen Verunreinigungen geröstet, d. h. im zerkleinerten Zustande an der Luft erhitzt und dann durch Kohle mit einem das Schmelzen der im Erze enthaltenen erdigen Beimengungen befördernden Zuschlage (gewissen Flussmitteln, wie Kalkstein, Quarz u. dgl.) in hohen Schachtöfen, den sogenannten Hohöfen, in stärkster Weissglühhitze reducirt. Das aus der schmelzenden Masse sich reducirende Eisen ist das Roh- oder Gusseisen. Die erdigen Beimengungen vereinigen sich mit dem Zuschlage zur sogenannten Schlacke. Das sich im untersten Theile des Hohofens ansammelnde geschmolzene Eisen wird von Zeit zu Zeit auslaufen gelassen.

des Stabeisens.

Die Umwandlung des Gusseisens in Stabeisen geschieht durch den sogenannten Frischprocess, der in einer theilweisen Oxydation des im Gusseisen enthaltenen Kohlenstoffs beruht, und wobei andere Beimengungen des Gusseisens, namentlich Silicium und Phosphor, sich ebenfalls oxydiren und in die Schlacke gehen. Letztere: die Frischschlacke, besteht im Wesentlichen aus kieselsaurem Eisenoxydul. Diese Oxydation: das Frischen, geschieht entweder durch Schmelzen auf eigens construirten Heerden, den Frischheerden, bei durch Gebläse vermitteltem fortwährendem Luftzutritt, oder in eigenthümlichen Flammöfen: den Puddlingsöfen. Je mehr sich das Gusseisen bei diesem Verfahren durch Kohlenstoffverlust dem Stabeisen nähert, d. h. reiner wird, desto mehr geht es aus dem geschmolzenen Zustande in einen bröcklichen

über, bei erfolgtem Uebergange schweisst es zusammen und wird dann unter dem Hammer zu Stäben etc. ausgereckt. Der Stahl wird auf verschiedene Weise gewonnen. Der Rohstahl durch Schmelzen gewisser Roheisensorten vor dem Gebläse und unter Kohlen; der Caement- oder Brennstahl durch längeres, viele Tage dauerndes Glühen von Stabeisen zwischen Kohlenpulver in verschlossenen thönernen Kästen. Der Gussstahl ist Caementstahl, der, um ihn gleichförmiger zu machen, unter einer Decke von Glas in Tiegeln umgeschmolzen wird. Wie man aus den Grundzügen dieser Methoden sieht, erzeugt man den Stahl, dessen Kohlenstoffgehalt zwischen dem des Roheisens und dem des Stabeisens mitten inne liegt, entweder, indem man dem Stabeisen Kohlenstoff zuführt (Caementstahl), oder indem man dem Roheisen einen Theil seines Kohlenstoffs entzieht (Rohstahl).

Bereitung des Stahls.

Limatura ferri.

Unter dem Namen *Limatura ferri* oder *Ferrum pulveratum* wird in der Medicin ein Präparat als Heilmittel angewandt, welches früher durch Verwandlung von Eisenfeile in ein sehr feines Pulver auf mechanischem Wege dargestellt wurde. Eine zweckmässigere Methode der Darstellung des *Ferrum pulveratum* für medicinische Anwendung besteht in der Reduction des oxalsauren Eisenoxyduls in einem Strom von Wasserstoffgas. Das getrocknete Salz wird in einem Glasrohre zum Glühen erhitzt, während durch selbes getrocknetes Wasserstoffgas streicht. Das so erhaltene Eisenpulver muss, bevor man es ausschüttet, vollkommen erkaltet sein, da es sich sonst von selbst an der Luft entzündet.

Bereitung des Ferrum pulveratum der Pharmacie.

Geschichtliches. Das Eisen ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Schon Moses spricht von eisernen Waffen, und wie aus einer Stelle im Homer hervorzugehen scheint, wäre auch das Meteoreisen seinen Zeitgenossen bereits bekannt gewesen*). Seine chemischen Verhältnisse wurden vorzüglich von Bergmann, Proust, Bucholz, Gay-Lussac und Berzelius untersucht.

Verbindungen des Eisens.

Das Eisen hat sehr ausgesprochene Affinitäten und scheint sich mit den meisten nicht metallischen Elementen vereinigen zu können. Die wichtigsten und bestgekannten seiner Verbindungen sind die mit Sauerstoff und Schwefel.

Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff.

Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff.

Man kennt bisher vier Oxydationsstufen des Eisens. Nämlich:

		Eisen		Sauerstoff
Fe O	= Eisenoxydul	28	:	8
Fe_2O_3	= Eisenoxyd	56	:	24
Fe_3O_4	= Eisenoxydul-Oxyd . .	84	:	32
$Fe O_3$	= Eisensäure	28	:	24

*) Vergleiche L. Döderlein: Homerisches Glossarium, Bd. 3, S. 93, und Homer's Ilias, II, XXIII, 826.

Digitized by Google

Eisenoxydul: FeO.

Das Eisenoxydul ist für sich im isolirten Zustande nicht bekannt. Es ist eine Salzbase, deren Salze beim Auflösen des Eisens in verdünnten Säuren entstehen. Mit Wasser verbindet es sich zu Eisenoxydul.

Eisenoxydulhydrat: FeO,HO.

Man erhält es beim Vermischen eines Eisenoxydulsalzes mit ausgekochter Kalilauge bei abgehaltener Luft in Gestalt weisser Flocken, welche, indem sie sich an der Luft sehr rasch höher oxydiren, graugrün, schwarzblau und endlich, indem sie sich in Eisenoxydhydrat verwandeln, braunroth werden. Durch unterchlorigsaure Alkalien wird diese Oxydation momentan bewirkt. Getrocknet, wobei es übrigens immer bereits eine theilweise Oxydation erleidet und daher eine grüne Färbung zeigt, verwandelt es sich an der Luft augenblicklich, zuweilen unter Erglühen, in Eisenoxyd. Eisenoxydulhydrat.

Die hervorragendste Eigenschaft des Eisenoxyduls und seines Hydrats ist demnach sein hoher Grad von Oxydationsfähigkeit, wodurch es sowie auch seine Verbindungen zu einem sehr kräftigen Reductionsmittel wird.

Verbindungen des Eisenoxyduls mit Säuren. Eisenoxydulsalze.

Das Eisenoxydul ist eine starke Salzbase und vereinigt sich mit Säuren zu wohl charakterisirten Salzen. Dieselben sind im wasserfreien Zustande weiss, im wasserhaltigen dagegen, d. h. mit Krystallwasser, blass grünlichblau. Die Lösungen derselben erscheinen nur im concentrirten Zustande gefärbt, und besitzen zuerst einen süsslichen, dann einen dintenhaft zusammenziehenden Geschmack. An der Luft verwandeln sie sich ebenso wohl in Lösung, wie im festen Zustande unter Sauerstoffaufnahme allmählich in Oxydsalze, und sind überhaupt kräftige Reductionsmittel, indem ihre Oxydation nicht allein durch den Sauerstoff der Luft, sondern auch auf Kosten des Sauerstoffs sauerstoffhaltiger Verbindungen, wie der unterchlorigen Säure, der Salpetersäure, des Silber-, Gold- und Palladiumoxyds, erfolgt. Ist bei der Oxydation der Eisenoxydulsalze keine überschüssige Säure vorhanden, um alles gebildete Eisenoxyd gelöst zu erhalten, so fällt ein Theil desselben als gelbbraunes basisches Salz nieder. Beim Glühen verlieren die Eisenoxydulsalze ihre Säure, wenn dieselbe flüchtig ist. Der Rückstand ist entweder Eisenoxyd oder Oxydul-Oxyd. Alkalien fällen daraus weisses Eisenoxydulhydrat, Kaliumeisencyanür erzeugt darin einen weissen, sich bald bläuen- Eisenoxydulsalze.

Digitized by Google

den Niederschlag. Manche Eisenoxydulsalze finden sich in der Natur als Mineralien und als Bestandtheil gewisser Mineralwässer. Die wichtigeren Eisenoxydulsalze sind folgende.

Kohlensaures Eisenoxydul: FeO, CO_2.

Kohlensaures Eisenoxydul kommt in der Natur als Spatheisenstein vor.

Das kohlensaure Eisenoxydul findet sich in der Natur krystallisirt als das unter dem Namen Spatheisenstein bekannte Mineral. Dasselbe krystallisirt in Rhomboëdern des hexagonalen Systems und besitzt häufig eine graue, gelbe oder braune Farbe. Eine kugelige traubige Varietät ist der Sphärosiderit. In den Spatheisensteinen ist das Eisenoxydul zuweilen theilweise durch Manganoxydul, Kalk- oder Bittererde ersetzt. Der Spatheisenstein ist ein sehr geschätztes Eisenerz.

Sphärosiderit.

Künstlich durch Fällung eines löslichen Eisenoxydulsalzes mit kohlensaurem Natron oder Kali erhalten stellt das kohlensaure Eisenoxydul einen weissen flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar, der an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure sich in Eisenoxydhydrat verwandelt, wobei seine Farbe aus dem Weissen ins Schmutziggrüne und dann ins Braunrothe übergeht.

Ferrum carbonicum der Pharmacie.

Das *Ferrum carbonicum oxydulatum* oder *Ferrum carbonicum* der Pharmacie ist ein Präparat, welches im Wesentlichen kohlensaures Eisenoxydul ist, dargestellt durch Fällung, aber unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln, durch die der Zutritt der Luft und eine höhere Oxydation verhindert werden kann. Demungeachtet ist es gewöhnlich schon etwas oxydhaltig. Ein gelungenes Präparat ist ein grünweisses bis dunkelgrünes Pulver, welches an der Luft allmählich in Eisenoxydhydrat übergeht; schneller geht diese Umwandlung noch vor sich, wenn das Präparat nicht gut getrocknet worden war. Im feuchten Zustande mit Zucker gemengt, wird es aber durch die Umhüllung mit gebildetem Syrup haltbarer.

Bei Ausschluss der Luft geglüht, hinterlässt das kohlensaure Eisenoxydul magnetisches Eisenoxyduloxyd, welches nach dem Erkalten in verschlossenen Gefässen sich von selbst an der Luft entzündet.

Doppelt kohlensaures Eisenoxydul ist ein Bestandtheil vieler Mineralquellen, namentlich der sogenannten Stahlquellen.

Das kohlensaure Eisenoxydul ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in kohlensäurehaltigem Wasser leicht als saures kohlensaures Eisenoxydul auf. In dieser Verbindung ist das kohlensaure Eisenoxydul ein Bestandtheil vieler Eisensäuerlinge und Stahlquellen, zu deren bekanntesten die von Pyrmont, Bocklet, Schwalbach, Spaa, Steben u. a. m. zählen. In Folge der Zersetzung, welche auch hier das kohlensaure Eisenoxydul bei längerer Einwirkung der Luft allmählich erleidet, und die mit der oben erwähnten übereinstimmt, scheidet sich am Rande solcher Quellen der sogenannte Eisenocker aus, mit anderen Stoffen gemengtes Eisenoxydhydrat.

Schwefelsaures Eisenoxydul: $FeO, SO_3 + 7$ aq.

Eisenvitriol. Grüner Vitriol.

Schwefelsaures Eisenoxydul.

Blass blaugrüne, klare Krystalle des klinorhombischen Systems, die 7 Aequivalente Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen verlieren dieselben leicht 6 Aequivalente davon, das siebente aber erst bei 300° C. Dabei zerfallen sie zu einem weissen Pulver von wasserfreiem schwefelsaurem Eisenoxydul. Auch an trockener Luft verwittern die Krystalle allmählich, indem sie zu einem gelben Pulver (unter theilweiser höherer Oxydation) zerfallen. Zum Glühen erhitzt, zerfällt der Eisenvitriol in Schwefelsäure, schweflige Säure und Eisenoxyd, ein Verhalten, auf dem die Gewinnung der Nordhäuser-Schwefelsäure (vergl. S. 167) beruht. Das schwefelsaure Eisenoxydul ist in Wasser mit blassgrünlicher Farbe leicht löslich. Lässt man die Auflösung an der Luft stehen, so findet eine theilweise Oxydation zu schwefelsaurem Eisenoxyd statt, welches zum Theil, die Lösung gelbfärbend gelöst bleibt, zum Theil aber als basisch-schwefelsaures Eisenoxyd sich als gelber Niederschlag absetzt. Wegen seiner grossen Neigung, sich höher zu oxydiren, ist der Eisenvitriol ein kräftiges, nicht selten in Anwendung gezogenes Reductionsmittel. Er absorbirt Stickoxydgas unter dunkelbrauner Färbung.

Wenn man den Eisenvitriol bei einer Temperatur von 80° C. aus seinen Auflösungen krystallisiren lässt, so enthalten die sich ausscheidenden Krystalle nur 4 Aeq. Krystallwasser.

Vorkommen und Darstellung.

Der Eisenvitriol findet sich als secundäres Erzeugniss, durch Oxydation von Eisenkiesen (Schwefeleisen) entstanden, in der Natur auf alten Grubengebäuden und in Höhlen und Klüften des Thon- und Kohlenschiefers.

Der Eisenvitriol wird durch Auflösen von Eisen oder Schwefeleisen in verdünnter Schwefelsäure erhalten. In ersterem Falle entwickelt sich dabei Wasserstoffgas:

$$Fe + SO_3, HO = FeO, SO_3 + H,$$

in letzterem Schwefelwasserstoffgas:

$$FeS + SO_3, HO = HS + FeO, SO_3.$$

Man gewinnt ihn daher in chemischen Laboratorien als Nebenproduct bei der Schwefelwasserstoffgasbereitung in nicht unerheblicher Menge.

Wegen seiner ausgedehnten Anwendung in der Technik, in der Färberei, zur Dintenbereitung, in der Pharmacie u. s. w. wird der Eisenvitriol im Grossen dargestellt. Das Material dazu sind gewisse im Mineralreiche vorkommende Verbindungen des Eisens mit Schwefel, welche man Schwefelkiese nennt. Aus diesen bildet sich durch Oxydation entweder schon beim Verwittern, d. h. bei blossem Liegen an der Luft, oder durch Erhitzen an der Luft, durch Rösten, schwefelsaures Eisenoxydul, welches daraus durch Auslaugen, d. h. Behandlung mit Wasser, ausgezogen und aus der Lösung durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird.

Das käufliche schwefelsaure Eisenoxydul ist durch einen Gehalt an basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd verunreinigt und deshalb meist von gelbbrauner Farbe. Durch Auflösen in Wasser und Kochen mit Eisenfeile, wodurch alles Oxyd in Oxydul übergeführt wird, wird es gereinigt.

Phosphorsaures Eisenoxydul.

Phosphorsaures Eisenoxydul.

Durch Fällung eines löslichen Eisenoxydulsalzes mit phosphorsaurem Natron erhält man einen weissen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxydul, der getrocknet an der Luft bald schmutzig blau-grün wird, indem er in Oxyduloxydsalz verwandelt wird.

Der Vivianit ist $3\,FeO, PO_5 + 8$ aq.

Phosphorsaures Eisenoxydul, nach der Formel $3\,FeO, PO_5 + 8$ aq. zusammengesetzt, ist das unter dem Namen Vivianit bekannte Mineral. Ist in Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich.

Kieselsaures Eisenoxydul

Kieselsaures Eisenoxydul.

ist ein Bestandtheil zahlreicher Mineralien, so namentlich des Lievrits, Hyalosiderits und Fayalits; es macht ferner den Hauptbestandtheil der sogenannten Frischschlacke (vergl. S. 437) aus. Ist in Wasser unlöslich. Salzsäure löst daraus Eisenoxydul und hinterlässt Kieselgallerte.

Eisenoxyd: Fe_2O_3.

Eisenoxyd.

Die äusseren Eigenschaften des Eisenoxyds zeigen in verschiedenen Modificationen desselben einige Verschiedenheit, und wir müssen daher vor Allem erwähnen, dass das Eisenoxyd in der Natur sehr rein als Eisenglanz und Rotheisenstein vorkommt, aber auch künstlich, und zwar amorph oder krystallisirt, dargestellt werden kann.

Eisenglanz.

1. Der Eisenglanz kommt häufig in wohlausgebildeten Krystallen des hexagonalen Systems vor, besitzt Metallglanz, ist vollkommen undurchsichtig und von eisenschwarzer, stahlgrauer oder bräunlich rother Farbe. Er ist zuweilen magnetisch, hat einen kirschrothen bis röthlichbraunen Strich, und lässt sich ziemlich leicht zu einem braunrothen Pulver zerreiben. Specifisches Gewicht 4,8 bis 5,3. Eine dünne Blättchen, oder derbe feinblättrige Massen bildende Varietät heisst Eisenglimmer.

Rotheisenstein.

2. Rotheisenstein. Der Rotheisenstein bildet meist traubige, tropfsteinartige Gestalten von faserigem oder stängeligem Gefüge und dunkelrother, auch wohl stahlgrauer Farbe. Ist minder hart als der Eisenglanz, gibt rothen Strich und lässt sich ebenfalls zu einem braunrothen Pulver zerreiben. Specifisches Gewicht 4,7. Varietäten davon sind der Rotheisenrahm, und der Rotheisenocker.

3. Amorphes, künstlich dargestelltes Eisenoxyd. Amorphes, feines braunrothes Pulver. Es führt auch wohl den Namen Colcothar oder *Caput mortuum*.

Digitized by Google

Das Eisenoxyd verändert sich beim Glühen nicht, ist unlöslich in Wasser und nur schwierig löslich in Säuren. Das Eisenoxyd ist eine Salzbasis.

Es ist eine Salzbasis, und vereinigt sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen, den Eisenoxydsalzen.

Vorkommen. Das Eisenoxyd kommt, wie bereits oben bemerkt, im Mineralreiche sehr rein vor, und zwar in erheblichen Mengen. So bildet der Eisenglanz eine eigenthümliche Gebirgsart Brasiliens: den Itabirit, und findet sich auch sonst noch an sehr vielen Punkten der Erde in mehr oder minder mächtigen Lagern, besonders schön auf der Insel Elba. Auch der Eisenglimmer bildet eine eigenthümliche Felsart Brasiliens: den Eisenglimmerschiefer, und ist auch sonst noch sehr verbreitet. Dasselbe gilt vom Rotheisenstein, der meist auf Gängen im älteren Gebirge vorkommt. Vorkommen und Darstellung.

Künstlich wird das Eisenoxyd erhalten als amorphes rothbraunes Pulver durch heftiges Glühen von geröstetem (calcinirtem) Eisenvitriol, wobei Schwefelsäureanhydrid und schweflige Säure entweichen und Eisenoxyd im Rückstande bleibt: $[2\,(Fe\,O,\,S\,O_3) = Fe_2\,O_3 + S\,O_3 + S\,O_2]$; auch durch Glühen von salpetersaurem Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat. Krystallisirt, und zwar in ähnlichen Formen wie die des Eisenglanzes, erhält man es durch Glühen eines Gemenges von Eisenvitriol und Kochsalz und nachheriges Auslaugen des gebildeten schwefelsauren Natrons.

Das amorphe Eisenoxyd wird in der Oelmalerei und als Polirpulver angewandt; das natürlich vorkommende dient zur Eisengewinnung und gehört zu den geschätztesten Eisenerzen.

Mit Wasser verbindet sich das Eisenoxyd zu einem Hydrate, dem

Eisenoxydhydrat: $Fe_2\,O_3$, 3 HO.

Versetzt man eine Auflösung eines Eisenoxydsalzes mit überschüssigem Kali, Ammoniak oder kohlensauren Alkalien, so bildet sich ein gelbbrauner, flockig-amorpher Niederschlag, der Eisenoxydhydrat ist, welches getrocknet eine dichte braune Masse von glänzendem muschligem Bruche darstellt. Geht durch Glühen in Eisenoxyd über. Das Eisenoxydhydrat findet sich aber auch natürlich als Brauneisenstein oder sogenannter brauner Glaskopf, meist kugelige, traubige, nierenförmige Gestalten von dunkelbrauner Farbe und gelbbraunem Strich bildend, und vorzüglich auf Gängen im älteren Gebirge vorkommend. Auch der Brauneisenocker so wie das Nadeleisenerz gehören hierher. Eisenoxydhydrat. Brauneisenstein.

Eisenoxydhydrat ist ferner der Eisenrost, der aber, ebenso wie alles natürlich vorkommende Eisenoxydhydrat, etwas ammoniakhaltig ist. Das Rosten des Eisens ist daher eine an feuchter Luft stattfindende Oxydation desselben. Das durch Liegen von Eisen an feuchter Luft gebildete Eisenoxydhydrat führte in der älteren Pharmacie den Namen *Crocus Martis aperitivus.* Der Rost ist Eisenoxydhydrat.

Das Eisenoxydhydrat ist das sicherste Gegengift bei Arsenikvergiftungen.

Das durch Fällung eines Eisenoxydsalzes mit Ammoniak frisch bereitete und in Wasser suspendirte Eisenoxydhydrat: *Ferrum oxydatum hydraticum*, ist ein sehr wichtiges Antidot oder Gegengift bei Arsenikvergiftungen, indem es sich mit der arsenigen Säure leicht zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt und dadurch die letztere unschädlich gemacht wird, insoweit sie nicht bereits resorbirt ist.

Das natürlich vorkommende Eisenoxydhydrat ist ein sehr geschätztes Eisenerz.

Verbindungen des Eisenoxyds mit Säuren. Eisenoxydsalze.

Eisenoxydsalze.

Die neutralen Eisenoxydsalze sind meist farblos, die basischen gelb oder roth gefärbt. Die in Wasser löslichen lösen sich mit charakteristisch rothgelber Farbe auf, und besitzen einen herben, zusammenziehenden Geschmack; sie röthen Lackmus. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn selbe flüchtig ist. Die neutralen Eisenoxydsalze enthalten auf 1 Aeq. Eisenoxyd 3 Aeq. Säure. Die neutralen Salze des Eisenoxyds zerfallen beim Kochen mit Wasser häufig in ein unlösliches basisches Salz und in ein saures Salz, welches gelöst bleibt.

Kali, Natron, Ammoniak, sowie kohlensaure Alkalien fällen aus den Eisenoxydsalzen Eisenoxydhydrat; Ferrocyankalium erzeugt einen charakteristischen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau; Gerbsäure einen schwarzblauen Niederschlag (Dinte). Schwefelwasserstoff zersetzt sich mit den Eisenoxydsalzen unter Abscheidung von Schwefel, wobei gleichzeitig ein Eisenoxydulsalz gebildet wird:

$$Fe_2O_3, 3SO_3 + HS = 2(FeO, SO_3) + HO + SO_3 + S.$$

Auch durch Zink, Eisen oder schweflige Säure werden die Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen reducirt.

Die Eisenoxydsalze werden durch Auflösen des Eisenoxydhydrats in Säuren oder durch höhere Oxydation der Eisenoxydulsalze dargestellt.

Einige davon finden sich in der Natur und sind wichtige Eisenerze.

Die wichtigeren Eisenoxydsalze sind folgende:

Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd: $Fe_2O_3, 3SO_3$.

Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd

Gelblich-weisses, amorphes Pulver, in Wasser mit rothgelber Farbe löslich, von adstringirend eisenhaftem Geschmack. Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliesst. Die verdünnte Lösung trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines basischen Salzes. Beim starken Erhitzen gibt es Schwefelsäureanhydrid aus, und Eisenoxyd bleibt im Rückstande.

findet sich in der Natur als Coquimbit.

Das neutrale schwefelsaure Eisenoxyd findet sich im Mineralreiche als Coquimbit, ein in sechsseitigen Säulen krystallisirendes oder auch wohl derbes Mineral von violettweisser Farbe.

Man erhält das neutrale schwefelsaure Eisenoxyd durch Kochen von Eisenoxyd mit Schwefelsäure und Abdampfen, oder durch Oxydation von schwefelsaurem Eisenoxydul mittelst Salpetersäure.

Basisch-schwefelsaures Eisenoxyd: Fe_2O_3, $3SO_3$. $5Fe_2O_3$.

Basisch-schwefelsaures Eisenoxyd.

Gelbbraune ockerige, beim Erhitzen braunroth werdende Masse. Kommt mit 6 Aeq. Krystallwasser als sogenannter Vitriolocker vor und setzt sich aus Eisenvitriollösungen beim Stehen an der Luft ab. Kommt daher auch in Vitriol- und Alaunfabriken, aus den Laugen sich absetzend, als sogenannter Schmand vor.

Es gibt übrigens noch mehrere basische Verbindungen des Eisenoxyds mit Schwefelsäure. Eine davon ist das unter dem Namen Fibroferrit bekaunte Mineral.

Salpetersaures Eisenoxyd: Fe_2O_3, $3NO_5$

Salpetersaures Eisenoxyd.

Rothbraune, nicht krystallisirbare Masse, in Wasser mit rothgelber Farbe löslich. Beim Erhitzen die Säure verlierend, wobei zuerst basisches Salz, dann reines Eisenoxyd im Rückstande bleibt.

Wird durch Auflösen von Eisen in mässig concentrirter Salpetersäure und Abdampfen gewonnen.

Phosphorsaures Eisenoxyd.

Phosphorsaures Eisenoxyd.

Mit Phosphorsäure verbindet sich das Eisenoxyd in mehreren Verhältnissen.

Durch Fällung von Eisenchloridlösung mit pyrophosphorsaurem Natron erhält man die Verbindung: $2Fe_2O_3$, $3PO_5 + 9$ aq. Dieselbe stellt ein gelblichweisses Pulver dar, welches beim Erhitzen dunkler wird. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren, in Ammoniak und in phosphorsaurem Natron, indem sich in letzterem Falle Doppelsalze bilden. In Essigsäure ist es unlöslich.

findet sich in der Natur als Raseneisenstein, Grüneisenstein und in anderen Mineralien.

Die Zusammensetzung des phosphorsauren Eisenoxyds, welches durch Fällung von Eisenchlorid mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron erhalten wird, ist durch die Formel Fe_2O_3, $PO_5 + 4$ aq. ausgedrückt. Gelblichweisser, flockig gelatinöser Niederschlag, in Essigsäure unlöslich.

Basische Verbindungen des Eisenoxyds mit Phosphorsäure sind in mehreren Mineralien und Eisenerzen enthalten, so im Raseneisenstein oder Sumpferz, im Grüneisenstein, Delvauxit und im Karphosiderit.

Kieselsaures Eisenoxyd

Kieselsaures Eisenoxyd.

ist ein Bestandtheil zahlreicher Mineralien: des Eisensinters, des Gelbeisensteins, des Hisingerits, Anthosiderits, Chamoisits, Bohn-

Digitized by Google

erzes, Stilpnomelans u. a. m. Ein kohlensaures Eisenoxyd ist nicht bekannt.

Verbindungen der Eisenoxydsalze mit anderen Salzen. Eisenoxyd-Doppelsalze.

Eisenoxyd-Doppelsalze.

Die Eisenoxydsalze bilden mit anderen Salzen häufig Doppelsalze, die zuweilen das merkwürdige Verhalten zeigen, dass in ihnen die Eigenschaften des Eisenoxyds so verdeckt oder maskirt sind, dass selbes durch die gewöhnlichen Reagentien nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die wichtigsten dieser Doppelsalze sind folgende:

Schwefelsaures Eisenoxyd-Kali: $Fe_2O_3, 3\,SO_3 . KO, SO_3 + 24$ aq.

Eisenalaun.

Eisenalaun.

Dieses Salz, dessen schon bei dem Alaun Erwähnung geschah, bildet blass amethystfarbene Octaëder, von derselben Form wie die des Alauns. In Wasser löslich, aber sich schon bei einer Temperatur von 30° C. selbst in Auflösung zersetzend.

Wird durch Krystallisation aus den gemengten Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxyd und schwefelsaurem Kali erhalten.

Auch ein Ammoniak-Eisenalaun kann dargestellt werden:

$(Fe_2O_3, 3\,SO_3 . NH_4, O, SO_3 + 24$ aq.)

Pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natron:
$2\,Fe_2O_3, 3\,PO_5 . 2\,(2\,NaO, PO_5) + 7$ aq.

Pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natron.

wird durch Kochen von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd mit einer zur vollkommenen Lösung unzureichenden Menge von pyrophosphorsaurem Natron und Fällen des Filtrats durch Weingeist erhalten.

Dieses Salz ist leicht löslich; die Lösung ist farblos, wird durch die gewöhnlichen Fällungsmittel des Eisenoxyds nicht gefällt, und besitzt nicht den widerlich-eisenhaften Geschmack der übrigen Eisensalze.

Seine Auflösung, durch Auflösen von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd in pyrophosphorsaurem Natron erhalten, wurde als Arzneimittel vorgeschlagen und auch bereits angewendet.

Eisenoxydul-Oxyd

Eisenoxydul-Oxyd: Fe_3O_4 oder Fe_2O_3, FeO.

kommt in der Natur als Magneteisen vor.

Kommt in der Natur als Magneteisenstein vor. Dieser bildet entweder vollkommen ausgebildete blauschwarze oder rein eisenschwarze regelmässige Octaëder, oder derbe, körnige, oder endlich auch wohl krystallinisch-blättrige Massen von muschligem Bruch. Der Magneteisenstein hat mehr oder minder ausgesprochenen Metallglanz, ist undurchsich-

Digitized by Google

tig, lässt sich zu einem schwarzen Pulver zerreiben und hat ein specifisches Gewicht von 5,09. Er ist leichter schmelzbar als Eisen. Seinen Namen hat er daher erhalten, weil er stark magnetisch ist. Der natürliche Magnet ist dieses Mineral. In Chlorwasserstoffsäure ist das Eisenoxydul-Oxyd löslich. Die Lösung verhält sich wie ein Gemenge von Oxyd- und Oxydulsalz. Das Eisenoxydul-Oxyd kann daher nicht als ein eigenthümliches Oxyd betrachtet werden, sondern es ist ein sogenanntes salzartiges Oxyd, eine Verbindung von Eisenoxydul mit Eisenoxyd. Das Eisenoxydul-Oxyd bildet ein Hydrat, welches man durch Auflösen von Magneteisenstein in Chlorwasserstoffsäure und Giessen der erhaltenen Lösung in überschüssiges Ammoniak in Gestalt eines grünen Niederschlags erhält, der beim Kochen schwarz und körnig wird und getrocknet eine schwarzbraune, spröde, zu einem dunkelbraunen Pulver zerreibliche, stark magnetische Masse darstellt. An der Luft erhitzt, verwandelt es sich in Eisenoxyd.

Das Oxyd, welches sich beim Verbrennen des Eisens in Sauerstoffgas bildet, ist ebenfalls Eisenoxydul-Oxyd; ebenso erhält man es, wenn man Wasserdampf über glühendes Eisen leitet. Aus einem Gemisch von Eisenoxydsalz und Eisenoxydulsalz zu gleichen Aequivalenten, fällt, wenn man die Lösung in Ammoniak giesst, Eisenoxydul-Oxydhydrat nieder, welches nach dem Trocknen beim Erhitzen in einer Retorte schwarzes Eisenoxydul-Oxyd zurücklässt.

Glühspahn und Eisenhammerschlag. Aethiops martialis.

Der sogenannte Glühspahn und der Eisenhammerschlag sind Verbindungen von Eisenoxydul mit Eisenoxyd von der Formel: $6\,FeO$, Fe_2O_3; der *Aethiops martialis* der Pharmacie ist ein Gemenge von Eisenoxydul und Eisenoxyd.

Das natürlich vorkommende Eisenoxydul-Oxyd: der Magneteisenstein, bildet namentlich in Schweden und Norwegen mächtige Lager und ist eines der wichtigsten Eisenerze, aus dem man das beste Eisen gewinnt.

Eisensäure: FeO_3.

Eisensäure.

Die Eisensäure ist im freien Zustande nicht bekannt. Sie bildet mit Basen Salze, welche aber sehr wenig beständig sind, und unter Freiwerden von Sauerstoff und Eisenoxydhydrat sehr leicht zersetzt werden.

Eisensaures Kali.

Eisensaures Kali bildet sich beim Glühen von Eisen mit salpetersaurem Kali oder Kaliumsuperoxyd, bei der Einwirkung von Chlor auf in concentrirter Kalilauge vertheiltes Eisenoxyd, endlich auf galvanischem Wege, wenn man vermittelst Gusseisen den galvanischen Strom durch eine Lösung von Kalihydrat leitet.

Stellt eine rothbraune, sehr zerfliessliche Masse dar, die sich in Wasser mit kirschrother Farbe löst, aber schon bei längerem Stehen zersetzt sich die Lösung von selbst, noch schneller erfolgt die Zersetzung durch reducirende Mittel, sowie durch alle organischen Körper, selbst durch Papier.

Verbindungen des Eisens mit Salzbildnern.
Haloidsalze des Eisens.

Haloidsalze des Eisens.

Mit Chlor verbindet sich das Eisen in zwei Verhältnissen. Die Verbindungen sind dem Eisenoxydul und dem Eisenoxyd proportional zusammengesetzt, nämlich:

		Eisen		Chlor
$FeCl$	= Eisenchlorür . .	28	:	35,5
Fe_2Cl_3	= Eisenchlorid . .	56	:	106,5

Eisenchlorür: $FeCl$.

Eisenchlorür.

Weisse Masse, oder weisse, talkartige Schuppen, in der Rothglühhitze schmelzend, und beim Erkalten wieder krystallisirend, in stärkerer Hitze flüchtig, und sich in glänzenden Blättchen sublimirend. Löst sich leicht in Wasser auf; die Lösung setzt concentrirt in der Kälte blassgrüne Krystalle von wasserhaltigem Eisenchlorür, nach der Formel $FeCl + 4$ aq. zusammengesetzt, ab. Die Lösung besitzt eine blassgrüne Farbe, und verhält sich wie ein Oxydulsalz.

Das wasserfreie Eisenchlorür erhält man am besten durch Glühen von Eisen in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas, auch durch Glühen von Eisen mit Chlorammonium, das wasserhaltige durch Auflösen von Eisen in Chlorwasserstoffsäure.

Eisenchlorid: Fe_2Cl_3.

Eisenchlorid.

Man erhält diese Verbindung durch Erhitzen von Eisen in einem Strome von getrocknetem Chlorgas in metallglänzenden, eisenschwarzen, irisirenden Krystallblättchen, die über 100° C. erhitzt, sich verflüchtigen und sublimiren. Ist in Wasser mit rothgelber Farbe sehr leicht löslich und selbst zerfliesslich. Die Lösung verhält sich im Allgemeinen wie ein Oxydsalz und setzt, concentrirt, in der Kälte wasserhaltiges Eisenchlorid von der Formel $Fe_2Cl_3 + 12$ aq. ab, welches gelbe, strahlige Krystallmassen darstellt. Auch in Alkohol und Aether ist das Eisenchlorid löslich.

Wird Eisenchlorid in Wasserdampf geglüht, so setzt es sich in Chlorwasserstoffsäure und krystallinisches, dem Eisenglimmer gleichendes Eisenoxyd um:

$$Fe_2Cl_3 + 3HO = 3HCl + Fe_2O_3.$$

Durch Auflösen von Eisen in Königswasser, oder von Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure bildet sich ebenfalls Eisenchlorid, welches nach dem Verdampfen der Lösung entweder in Krystallen, oder als eine grünbraune Masse zurückbleibt und, in Wasser gelöst, den *Liquor ferri sesquichlorati* der Pharmacopöen darstellt.

Liquor ferri sesquichlorati.

Die Auflösung des Eisenchlorids in ätherhaltigem Weingeist wird unter dem Namen *Spiritus ferri chlorati aethereus*, oder *Tinctura nervina Bestuscheffii* als Heilmittel angewandt. Der Eisensalmiak, die *Flores salis ammoniaci martiales*, ist ein Gemenge von Eisenchlorid mit Salmiak.

Spiritus ferri chlorati aethereus.

Flores salis ammoniaci martiales.

Auch mit Jod und Brom bildet das Eisen dem Oxydul und Oxyd proportionale Verbindungen.

Das Eisenjodür: Fe J,

ist eine braune, in der Rothglühhitze schmelzende, bei noch höherer Temperatur flüchtige Masse, welche aus der wässrigen Lösung in blassgrünen Krystallen mit 4 Aeq. Krystallwasser: Fe J + 4 aq., anschiesst. Das Eisenjodür zersetzt sich an der Luft sowohl für sich, als auch in Lösung sehr leicht, unter Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von Eisenoxyd. Das Eisenjodür wird am einfachsten in Auflösung erhalten, indem man Eisenfeile und Jod mit Wasser übergiesst. Die erhaltene Lösung, mit Milchzucker eingedampft, liefert das unter dem Namen *Ferrum jodatum saccharatum* bekannte pharmaceutische Präparat.

Eisenjodür.

Ferrum jodatum saccharatum.

Eisenjodid: $Fe_2 J_3$,

ist nur in Lösung bekannt. Wird durch Behandlung des Eisenjodürs mit Jod erhalten. Braunrothe, nach Jod riechende Flüssigkeit: der *Liquor ferri sesquijodati* der Pharmacopöen.

Eisenjodid.

Verbindungen des Eisens mit Schwefel.

Auch mit Schwefel verbindet sich das Eisen in mehreren Verhältnissen. Zwei davon sind den Oxyden des Eisens proportional. Diese Verbindungen sind:

		Eisen		Schwefel
Fe S	= Einfach-Schwefeleisen .	28	:	16
$Fe_2 S_3$	= Anderthalb-Schwefeleisen	56	:	48
Fe S_2	= Zweifach-Schwefeleisen .	28	:	32

Einfach-Schwefeleisen: Fe S.

Graugelbe, metallglänzende, oder grauschwarze Masse, unlöslich in Wasser, sich aber an feuchter Luft sehr rasch zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydirend. Entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoffgas. Bei der Oxydation des Einfach-Schwefeleisens an der Luft findet bedeutende Temperaturerhöhung statt. Bei Luftabschluss geglüht, wird es nicht zersetzt, an der Luft erhitzt, verwandelt es sich in schwefelsaures Eisenoxydul;

Einfach Schwefeleisen.

bei stärkerem Erhitzen entweicht schweflige Säure, und es bleibt Eisenoxyd zurück.

Kleine Mengen von Einfach-Schwefeleisen finden sich im Meteoreisen. Man erhält es künstlich durch directe Vereinigung des Eisens mit Schwefel bei höherer Temperatur, durch Eintauchen von glühendem Stabeisen in geschmolzenen Schwefel, durch Schmelzen von Eisenfeile mit Schwefel, und auf nassem Wege durch Fällung eines Eisenoxydulsalzes mit Schwefelammonium.

Das auf trockenem Wege erhaltene Einfach-Schwefeleisen wird in den Laboratorien zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas benutzt.

Anderthalb-Schwefeleisen: $Fe_2 S_3$.

Anderthalb-Schwefeleisen.

Es ist im Kupferkies, einem Mineral enthalten, dessen Zusammensetzung durch die Formel $Fe_2 S_3, Cu S$ ausgedrückt wird, und welches sonach eine Verbindung von Anderthalb-Schwefeleisen und Schwefelkupfer ist.

Künstlich erhält man es durch Glühen von Einfach-Schwefeleisen mit Schwefel, oder indem man Schwefelwasserstoffgas über auf 100° C. erwärmtes Eisen leitet.

Graugelbe, metallisch aussehende Masse.

Zweifach-Schwefeleisen: FeS_2.

Zweifach-Schwefeleisen.

Schwefelkies.

Dieser Körper gehört zu den in der Natur am häufigsten vorkommenden Eisenverbindungen. Es ist nämlich der Eisenkies oder Schwefelkies der Mineralogen Zweifach-Schwefeleisen. Dieses Mineral krystallisirt in messing-gelben, metallglänzenden regulären Würfeln oder davon abgeleiteten Formen, ist oft so hart, dass es am Stahle Funken gibt, nicht magnetisch, und hat ein specifisches Gewicht von 5,0. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen. Beim Glühen verliert es einen Theil seines Schwefels und verwandelt sich in eine Verbindung, dem Eisenoxyduloxyd proportional zusammengesetzt, nämlich: $FeS, Fe_2 S_3$. Die Eigenschaft des Schwefelkieses, unter Luftabschluss beim Erhitzen Schwefel auszugeben, benutzt man zur Gewinnung des Schwefels aus diesem Minerale. Das Zweifach-Schwefeleisen kommt auch noch in einer Varietät in der Natur vor, welche Krystalle des rhombischen Systems bildet: als Strahlkies (Wasserkies, Speerkies). Das Zweifach-Schwefeleisen ist sonach dimorph.

Strahlkies, eine dimorphe Varietät des Schwefelkieses.

Diese Art von Schwefelkies ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, an feuchter Luft sehr rasch zu verwittern, d. h. sich zu schwefelsaurem Eisenoxydul zu oxydiren; da diese Oxydation mit einer sehr bemerkbaren Wärmeentwickelung verbunden ist, so erklärt sich hieraus die Thatsache, dass Steinkohlenlager, welche viel Strahlkies enthalten, zur Selbstentzündung sehr geneigt sind. Wegen der Eigenschaft, sich von selbst in Eisen-

vitriol zu verwandeln, wird der Strahlkies zur fabrikmässigen Gewinnung von Eisenvitriol benutzt. Der so erzeugte Eisenvitriol wird zum Theil zur Darstellung von wasserfreier Schwefelsäure und Colcothar verwendet.

Das Zweifach-Schwefeleisen als Schwefelkies und Strahlkies ist in der Natur sehr allgemein verbreitet und findet sich theils eingewachsen, theils auf Lagern und Gängen der verschiedensten Perioden.

Künstlich erhält man Zweifach-Schwefeleisen, indem man Eisenoxyd bei einer über 100° C. gehenden Hitze einem Strome von Schwefelwasserstoffgas aussetzt, auch wohl durch Erhitzen von Einfach- oder Anderthalb-Schwefeleisen im Schwefelwasserstoffgasstrome. Es bildet sich auch häufig, wenn die Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit organischen Stoffen durch längere Zeit in Berührung kommen, wobei letztere als Reductionsmittel wirken. Möglicherweise bildet sich der in Steinkohlenlagern so häufig vorkommende Schwefelkies auf diese Weise.

Eine andere in der Natur vorkommende Schwefelverbindung des Eisens ist der sogenannte Magnetkies oder Leberkies, dessen Zusammensetzung durch die Formel Fe_7S_8 ausgedrückt wird. Wahrscheinlich ist er eine Verbindung von Einfach-Schwefeleisen mit Anderthalb- oder Zweifach-Schwefeleisen: (5 FeS, Fe_2S_3, oder 6 FeS, FeS_2). Der Magnetkies krystallisirt im hexagonalen Systeme, ist von broncegelber Farbe, hat Metallglanz und ist magnetisch. Magnetkies Fe_7S_8.

Legirungen des Eisens.

Das Eisen lässt sich zwar mit den meisten übrigen Metallen zusammenschmelzen, allein diese Legirungen haben kein praktisches Interesse, da sie in der Technik keine Anwendung finden. Legirungen des Eisens.

Nickel.

Symb. Ni. Aeq. 29. Specif. Gewicht 8,8.

Das Nickel ist ein Metall von grauweisser, etwas ins Gelbliche ziehender Farbe, von vollkommenem Metallglanz, politurfähig, ungefähr so hart wie Eisen, und wie dieses hämmerbar und ductil; es lässt sich nämlich zu Platten auswalzen und hämmern und zu ziemlich feinen Drähten ausziehen. Es ist beinahe ebenso magnetisch wie das Eisen, schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie Stabeisen und gehört daher zu den schwer schmelzbaren oder strengflüssigen Metallen. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, hält sich auch an feuchter Luft lange unverändert und hat sonach eine geringere Neigung Sauerstoff aufzunehmen wie das Eisen. In Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure ist es unter Entwickelung von Wasserstoff löslich, auch von Salpetersäure wird es sehr leicht oxydirt. Eigenschaften.

Vorkommen. **Vorkommen.** Das Nickel gehört zu den selteneren Metallen. Gediegen findet es sich als constanter Begleiter des Eisens im Meteoreisen. Von seinen Verbindungen kommen aber einige im Mineralreiche vor. Das noch am häufigsten vorkommende Nickelerz ist der sogenannte Kupfernickel, ein aus einer Verbindung von Nickel und Arsen bestehendes Mineral.

Darstellung. **Darstellung.** Im Kleinen erhält man das Nickel durch Reduction seiner Oxyde in einem Strome von Wasserstoffgas als graues, pyrophorisches Pulver, durch heftigstes Glühen von oxalsaurem Nickeloxydul, oder durch Reduction seiner Oxyde mittelst Kohle in Weissglühhitze im geschmolzenen Zustande. Seine hüttenmässige Gewinnung im Grossen ist ein sehr verwickelter Process, auf den hier näher einzugehen nicht der Ort ist.

Geschichtliches. **Geschichtliches.** Das Nickel wurde 1731 von Cronstedt und Bergmann als eigenthümliches Metall erkannt. Seine chemischen Verhältnisse wurden vorzüglich von Bergmann, Richter, Proust und Tuputti untersucht. Das Nickel findet als solches keinerlei technische oder praktische Verwendung Dagegen ist es ein Bestandtheil einiger wichtiger Legirungen.

Verbindungen des Nickels mit Sauerstoff.

Es sind zwei Verbindungen des Nickels mit Sauerstoff bekannt, nämlich:

		Nickel		Sauerstoff
Ni O	= Nickeloxydul . .	29	:	8
$Ni_2 O_3$	= Nickeloxyd . . .	58	:	24

Nickeloxydul: NiO.

Nickeloxydul. Grünlich graues, in Wasser unlösliches, nichtmagnetisches Pulver, oder auch wohl olivengrüne kleine Krystalle. Oxydirt sich an der Luft nicht höher und wird durch Kohle und Wasserstoff in der Hitze reducirt.

Wird durch Glühen des Nickeloxydulhydrats, oder des kohlensauren Nickeloxyduls bei abgehaltener Luft erhalten.

Nickeloxydulhydrat. Das Nickeloxydulhydrat: NiO, HO, durch Fällung eines aufgelösten Nickeloxydulsalzes mit Kali oder Natron erhalten, stellt einen blass apfelgrünen, flockigen Niederschlag dar, der in Wasser etwas löslich ist und nach dem Trocknen bei starkem Erhitzen sein Wasser verliert und sich in reines Nickeloxydul verwandelt.

Das Nickeloxydul ist eine Salzbase.

Verbindungen des Nickeloxyduls mit Säuren. Nickeloxydulsalze.

Nickeloxydulsalze.

Die Nickeloxydulsalze und ihre Auflösungen haben eine charakteristische hellgrüne Farbe. Im wasserfreien Zustande sind sie meistens gelb. Die in Wasser löslichen neutralen Salze röthen Lackmus, schmecken herbe metallisch und wirken brechenerregend. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn dieselbe flüchtig ist. Aus den Auflösungen derselben reducirt hineingestelltes Zink metallisches Nickel, auch durch den elektrischen Strom werden sie sehr leicht zersetzt.

Aus ihren Auflösungen fällt Kali Oxydulhydrat, kohlensaures Kali basisch-kohlensaures Nickeloxydul, und Oxalsäure oxalsaures Nickeloxydul. Durch Ammoniak werden sie nicht gefällt. Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefelnickel. Von den Nickeloxydulsalzen kommt nur das arsensaure Nickeloxydul in der Natur im sogenannten Nickelocker vor.

Besonders erwähnt mag von den Nickeloxydulsalzen werden das

Schwefelsaure Nickeloxydul: $NiO, SO_3 + 7$ aq.

Schwefelsaures Nickeloxydul.

Durchsichtige, schön smaragdgrüne Krystalle, deren Form, wenn das Salz aus wässrigen Lösungen anschiesst, die des Bittersalzes ist (rhombisches System), während aus sauren Auflösungen sich quadratische Krystalle ausscheiden. Das Salz verwittert an der Luft, dabei weiss werdend, durch Erhitzen verliert es sein sämmtliches Krystallwasser und wird zu hellgelbem, wasserfreiem Salze, bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt. In Wasser leicht löslich. Giftig. Wird durch Auflösen von Nickel, Nickeloxydul oder kohlensaurem Nickeloxydul in verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen erhalten.

Die Nickeloxydulsalze bilden mit Ammoniak leicht lösliche Doppelsalze, und dies ist der Grund, warum sie durch Ammoniak bei Gegenwart freier Säure nicht gefällt werden.

Die Nickeloxydulsalze bilden mit Ammoniak leicht lösliche Doppelsalze.

Nickeloxyd: Ni_2O_3.

Nickeloxyd.

Schwarzes unlösliches Pulver. Beim Glühen in Oxydul übergehend. In Salpeter- und Schwefelsäure unter Entwickelung von Sauerstoffgas sich zu einem Oxydulsalz lösend, entwickelt mit Salzsäure Chlor, indem Einfach-Chlornickel entsteht. In wässrigem Ammoniak löst es sich unter Entwickelung von Stickstoff als Oxydul auf. Es verhält sich sonach das Nickeloxyd wie ein Superoxyd (vergl. S. 330).

Man erhält das Nickeloxyd durch Erhitzen des salpetersauren Nickeloxyduls, oder des kohlensauren Nickeloxyduls. Als Hydrat erhält man es durch Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser vertheiltes Nickeloxydul-

Digitized by Google

hydrat: ($3\,NiO + Cl = Ni_2O_3 + NiCl$), oder durch Behandlung von Nickeloxydul mit unterchlorigsaurem Natron.

Haloidsalze des Nickels.

Verbindungen des Nickels mit Salzbildnern.
Haloidsalze des Nickels.

Sie sind dem Oxydul proportional zusammengesetzt, und verhalten sich im Allgemeinen wie die Oxydulsalze.

Chlornickel: NiCl.

Chlornickel.

Das Chlornickel bildet im wasserfreien Zustande, so wie es durch Glühen von Nickel in einem Strome von Chlorgas erhalten wird, gelbe glänzende, dem Musivgolde ähnliche Krystallschuppen, durch Abdampfen der Lösung von Nickel in Chlorwasserstoffsäure gewonnen, eine braungelbe Masse. Sublimirt ohne zu schmelzen, löst sich in Wasser mit grüner Farbe. Aus der wässrigen Lösung scheidet es sich beim Concentriren derselben in prismatischen, schön grünen Krystallen mit 9 Aeq. Krystallwasser als $NiCl + 9$ aq. ab.

Verbindungen des Nickels mit Schwefel.

Es gibt zwei Schwefelungsstufen des Nickels:

NiS und NiS_2.

Einfach-Schwefelnickel findet sich natürlich als Haarkies.

Das Einfach-Schwefelnickel, NiS, findet sich natürlich als Haarkies (früher, und bei den Mineralogen namentlich, auch wohl Gediegen-Nickel, *native Nickel* geheissen), ein grau- bis weissgelbes, undurchsichtiges, metallglänzendes, im hexagonalen Systeme krystallisirendes Mineral. Auch viele Magnetkiese enthalten geringe Mengen von Einfach-Schwefelnickel beigemengt.

Zweifach-Schwefelnickel ist ein Bestandtheil des Nickelglanzes.

Das Zweifach-Schwefelnickel, NiS_2, ist ein Bestandtheil des unter dem Namen Nickelglanz bekannten Minerals, einer Verbindung des Zweifach-Schwefelnickels mit Nickelarsen, nach der Formel: $NiS_2, NiAs_2$ zusammengesetzt, und des Nickelantimonglanzes. Beide Schwefelungsstufen des Nickels können auch künstlich dargestellt werden. Das Einfach-Schwefelnickel erhält man auf nassem Wege als schwarzen, in verdünnten Säuren sehr wenig löslichen Niederschlag durch Fällung eines Nickeloxydulsalzes mittelst Schwefelammonium.

Legirungen des Nickels.

Legirungen des Nickels.

Das Nickel legirt sich leicht mit anderen Metallen. Technisch angewandte Legirungen des Nickels sind Packfong, Neusilber oder Ar-

gentan, und Alfenide. Packfong und Neusilber sind Legirungen von Kupfer, Zink und Nickel, Alfenide ist eine Legirung, die zwar aus denselben Bestandtheilen, aber in anderen Gewichtsverhältnissen besteht. Die neuen Schweizer-Scheidemünzen sind ebenfalls aus einer nickelhaltigen Legirung angefertigt. Diese Legirung enthält Kupfer, Zink, Nickel und Silber. Das Neusilber hat Farbe und Klang des Silbers und wird zu sehr verschiedenen Geräthschaften verarbeitet. Es ist nicht rathsam, dasselbe, wie es wohl geschieht, zu Löffeln und anderen Essgeräthen zu verarbeiten, da die Legirung sich sehr leicht oxydirt, namentlich bei Gegenwart freier Säuren, und dann sehr giftige Salze entstehen, da die Kupfer-, die Zink- und die Nickelsalze gefährliche Gifte sind.

Packfong und Argentan.

Kobalt.

Symb. Co. Aeq. 30. Specif. Gewicht 8,5.

Das Kobalt ist ein stahlgraues Metall von vollkommenem Metallglanze, sehr politurfähig, hart und spröde; namentlich das mit geringen Mengen von Kohle, Mangan und anderen Stoffen verunreinigte Metall hat sehr wenig Dehnbarkeit, während das vollkommen reine zäher zu sein scheint. Es schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie Gusseisen, und ist ebenso stark magnetisch, wie Eisen. An trockener Luft ist es unveränderlich, an feuchter überzieht es sich allmählich mit einer Oxydschicht. Beim Glühen zersetzt es das Wasser, und beim heftigen Erhitzen an der Luft oxydirt es sich unter Feuererscheinung. Von Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es unter Wasserstoffgasentwickelung, jedoch langsamer wie Eisen, aufgelöst. Von Salpetersäure wird es leicht zu Oxydulsalz aufgelöst.

Eigenschaften.

Vorkommen. Gediegenes Kobalt findet sich, wenngleich in sehr zurücktretender Menge, im Meteoreisen, sonst findet es sich in der Natur nur vererzt, namentlich an Arsen und Schwefel gebunden. Die wichtigeren Kobalterze sind der Speiskobalt, Kobaltkies und Kobaltglanz.

Vorkommen.

Darstellung. Das Kobalt wird im Kleinen in ähnlicher Weise dargestellt, wie das Nickel. Durch Reduction seiner Oxyde im Wasserstoffgasstrome bei hoher Temperatur erhält man es als schwarzgraues pyrophorisches Pulver, welches sich an der Luft sogleich entzündet, durch Reduction seiner Oxyde mit Kohle bei Weissglühhitze und durch heftiges Glühen von oxalsaurem Kobaltoxydul dagegen in compactem Zustande.

Darstellung.

Geschichtliches. Das Kobalt wurde 1733 von Brandt, jedoch in unreinem Zustande, dargestellt. Methoden zu seiner Reindarstellung und namentlich auch seiner Scheidung von Nickel wurden von Liebig und Wöhler angegeben. Die Kobalterze, und ihre Eigenschaft, Glasflüsse blau zu färben, waren bereits den Alten bekannt.

Geschichtliches.

Das Kobalt findet als Metall keinerlei Anwendung.

Verbindungen des Kobalts mit Sauerstoff.

Es sind vier bekannt, nämlich:

		Kobalt		Sauerstoff
CoO	= Kobaltoxydul . . .	30	:	8
Co_2O_3	= Kobaltoxyd	60	:	24
Co_3O_4	= Kobaltoxyduloxyd .	90	:	32
Co_3O_5	= unbenannt	90	:	40

Kobaltoxydul: CoO.

Kobaltoxydul.

Hellgraugrünes, nichtmagnetisches, in Wasser unlösliches Pulver, unter Umständen auch wohl in quadratischen Tafeln krystallisirend. An der Luft unveränderlich, durch Kohle und Wasserstoff zu Metall reducirbar. Mit Wasser bildet es ein Hydrat: CoO, HO. Durch Fällung eines Kobaltoxydulsalzes mit Kali erhält man einen gallertigen lavendelblauen Niederschlag: ein basisches Kobaltoxydulsalz, das beim Kochen leicht in rosenrothes Kobaltoxydulhydrat übergeht, welches getrocknet ein dunkelrosenrothes Pulver darstellt. Durch Glühen verliert es sein Hydratwasser und geht in reines Kobaltoxydul über. Auch durch Glühen von kohlensaurem Kobaltoxydul bei Abschluss der Luft erhält man Kobaltoxydul.

Kobaltoxydulhydrat.

Das Kobaltoxydul ist eine starke Salzbasis und bildet die Kobaltoxydulsalze.

Verbindungen des Kobaltoxyduls mit Säuren. Kobaltoxydulsalze.

Kobaltoxydulsalze.

Die Krystallwasser enthaltenden Kobaltoxydulsalze sind eigenthümlich roth, die wasserfreien meist blau gefärbt. Die Auflösungen derselben sind bis zu bedeutender Verdünnung hell rosenroth. Sie sind nur zum Theil in Wasser löslich, die neutralen röthen Lackmus schwach. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn selbe flüchtig ist. Sie werden durch caustische Alkalien blau, durch kohlensaure Alkalien pfirsichblüthroth, durch phosphorsaure Alkalien blau gefällt.

Gegen Ammoniak zeigen die Kobaltoxydulsalze ein eigenthümliches Verhalten. In Auflösungen der Kobaltoxydulsalze, welche freie Säure enthalten, oder denen man Salmiak zugesetzt hat, erzeugt Ammoniak keine Fällung; die rothen ammoniakalischen Lösungen, Ammoniak-Doppelsalze enthaltend, absorbiren aus der Luft Sauerstoff, wobei ihre Farbe zuerst ins Braune und dann ins Dunkelrothe übergeht, und enthalten dann eigenthümliche Verbindungen, die man Roseo-, Purpureo-, Luteo- und Xanthokobaltsalze, oder auch wohl Kobaltiaksalze

Ammoniakalische Kobaltbasen.

Digitized by Google

genannt hat, deren Constitution aber trotz zahlreicher Untersuchungen noch nicht genau festgestellt ist. Die Base dieser eigenthümlichen Salze enthält Kobalt und die Elemente des Ammoniaks, allein in welcher Weise gruppirt, ist nicht entschieden, keinesfalls aber sind diese Verbindungen als Ammoniak-Doppelsalze im gewöhnlichen Sinne aufzufassen, vielmehr ist es wahrscheinlich, dass sie in die Classe der Verbindungen gepaarter Radicale gehören, deren Entwickelung in das Gebiet der organischen Chemie fällt.

Die Kobaltoxydulsalze färben Glasflüsse schön blau.

Die Kobaltsalze färben Glasflüsse schön blau.

Die wichtigeren Kobaltoxydulsalze sind:

Schwefelsaures Kobaltoxydul: $CoO, SO_3 + 7$ aq.

Johannisbeerrothe, luftbeständige, schiefe rhombische Prismen von schwach stechendem, metallischem Geschmack. Verlieren beim Erhitzen ihr Krystallwasser und werden rosenroth, beim Glühen die Säure, aber nur schwierig.

Schwefelsaures Kobaltoxydul.

Durch Auflösen von Kobaltoxydul in Schwefelsäure zu erhalten.

Findet sich natürlich als Kobaltvitriol.

Salpetersaures Kobaltoxydul: $CoO, NO_5 + 6$ aq.

Rothe, an feuchter Luft zerfliessliche prismatische Krystalle, noch unter 100° C. schmelzend, und bei fortgesetztem Erhitzen ihr Krystallwasser verlierend. Stärker erhitzt, zersetzt sich das salpetersaure Kobaltoxydul und es bleibt je nach der Temperatur Kobaltoxyd oder Kobaltoxyduloxyd im Rückstand.

Salpetersaures Kobaltoxydul.

Durch Auflösen von Kobaltmetall, oder durch Auflösen seiner Oxyde in Salpetersäure darzustellen. Die Lösung dieses Salzes findet in den Laboratorien als Löthrohrreagens Anwendung.

Phosphorsaures Kobaltoxydul

ist ein Bestandtheil des als Malerfarbe geschätzten Kobaltblaus (auch Thénard's Blau geheissen), welches man durch Vermischen des aus einem löslichen Kobaltsalze durch phosphorsaures Natron gefällten phosphorsauren Kobaltoxyduls mit aus einer Alaunlösung durch kohlensaures Natron gefälltem Thonerdehydrat und Trocknen und Glühen der gemengten Niederschläge erhält.

Phosphorsaures Kobaltoxydul. Kobaltblau.

Kieselsaures Kobaltoxydul

ist ein Bestandtheil der durch Kobaltoxyde blau gefärbten Gläser.

Kieselsaures Kobaltoxydul.

Die sogenannte Smalte ist ein fabrikmässig bereitetes blaues Kobaltglas, welches zum Bläuen des Papiers und der Wäsche früher vielfach

Smalte.

angewendet wurde, gegenwärtig aber vom künstlichen Ultramarin in dieser Anwendung immer mehr und mehr verdrängt wird.

Kobaltoxyd: Co_2O_3.

Kobaltoxyd.

ist ein braunschwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, beim Glühen in Oxyduloxyd übergehend. Auch als Hydrat: Co_2O_3, 3 HO, darstellbar. Verhält sich im Allgemeinen wie das Nickeloxyd. Es ist eine schwache Salzbasis insofern, als es sich in der Kälte mit Säuren zu Kobaltoxydsalzen zu verbinden scheint. Bei der Einwirkung der Säuren in der Wärme aber werden unter Entwickelung von Sauerstoff Kobaltoxydulsalze gebildet. Von Salzsäure wird es unter Chlorentwickelung aufgelöst. Es zersetzt das Ammoniak nicht.

Man erhält das Kobaltoxyd durch gelindes Glühen von salpetersaurem Kobaltoxydul, als Hydrat durch Behandlung des Oxydulhydrats mit unterchlorigsaurem Natron.

Kobaltoxyduloxyd: Co_3O_4.

Kobaltoxydul-oxyd.

Schwarzes Pulver, oder grauschwarze, metallglänzende, mikroskopische Octaëder. Das Kobaltoxyduloxyd ist unlöslich in Wasser und in Säuren, mit Ausnahme der Schwefelsäure, auch unlöslich in Königswasser, nicht magnetisch, hart und spröde.

Wird durch Glühen von oxalsaurem oder salpetersaurem Kobaltoxydul erhalten. Als gelbes Hydrat soll es durch allmähliche Oxydation des in Wasser vertheilten Oxydulhydrats an der Luft gebildet werden.

Das Oxyd Co_3O_5.

Das Oxyd: Co_3O_5, auch Kobaltsäure genannt, ist, wie es scheint, keine eigentliche Säure, sondern eher ein Superoxyd, und nur in Verbindung mit Kali bekannt. Diese Verbindung ist aber sehr wenig beständig. Man erhält sie durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Kobaltoxyde oder kohlensaures Kobaltoxydul.

Die Kobaltoxyde werden wegen ihrer Eigenschaft, Glasflüsse blau zu färben, in der Technik zur Fabrikation blauer Gläser und namentlich zum Färben des Porzellans angewendet. Diese Farben werden auch in sehr hoher Hitze nicht zerstört.

Haloidsalze des Kobalts.

Verbindungen des Kobalts mit Salzbildnern.
Haloidsalze des Kobalts.

Von diesen erwähnen wir nur das

Chlorkobalt: CoCl.

Kobaltchlorür.

Chlorkobalt.

Das wasserfreie Kobaltchlorür ist eine blaue, lockere Masse, die aus der Luft Wasser anzieht und sich dabei roth färbt. Ist sublimirbar und

in Wasser mit rosenrother Farbe löslich und krystallisirt beim Abdampfen der wässrigen Lösung in rothen luftbeständigen Prismen, die Krystallwasser enthalten.

Die Auflösung des Kobaltchlorürs wird mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure tief blau. Auch mit der Lösung auf Papier geschriebene Schriftzüge, anfänglich unsichtbar, werden beim jedesmaligen Erwärmen blau, dann aber wieder unsichtbar. Die sogenannte sympathetische Dinte, welche dieses Verhalten zeigt, ist eine verdünnte Auflösung von Kobaltchlorür. Auch das Kobaltchlorür gibt mit Salmiak und Ammoniak versetzt, und dann der Einwirkung der Luft dargeboten, unter der bei den Kobaltoxydulsalzen erwähnten Farbenveränderung eigenthümliche Salze, in welchen die Base die Elemente des Ammoniaks mit Kobalt gepaart enthält. Sympathetische Dinte.

Das Verhalten des Chlorkobalts ist überhaupt das der Kobaltoxydulsalze.

Man erhält das wasserfreie Chlorkobalt durch Erhitzen von Kobalt in Chlorgas oder Abdampfen des wasserhaltigen bis zur Trockne, das wasserhaltige durch Auflösen des Kobalts oder seiner Oxyde in Chlorwasserstoffsäure.

Verbindungen des Kobalts mit Schwefel.

Mit Schwefel verbindet sich das Kobalt in mehreren Verhältnissen. Diese sind:

$Co\,S$ = Einfach-Schwefelkobalt.
Co_2S_3 = Anderthalb-Schwefelkobalt.
$Co\,S_2$ = Zweifach-Schwefelkobalt.

Sie sind von keinem besonderen Interesse.

Das Einfach-Schwefelkobalt erhält man durch Fällung eines Kobaltoxydulsalzes mit Schwefelammonium als schwarzen, in verdünnten Säuren wenig löslichen Niederschlag. Einfach-Schwefelkobalt.

Das Anderthalb-Schwefelkobalt findet sich in der Natur als Kobaltkies in metallglänzenden, stahlgrauen, zuweilen gelblich angelaufenen Octaëdern. Auch künstlich darstellbar. Anderthalb-Schwefelkobalt.

Das Zweifach-Schwefelkobalt ist ein Bestandtheil des Glanzkobalts, eines nach der Formel: $Co\,S_2$, $Co\,As_2$, zusammengesetzten krystallisirten und zur Smaltebereitung verwendeten Minerals von röthlich silberweisser Farbe. Zweifach-Schwefelkobalt.

Das aus den Kobalterzen gewonnene unreine Kobaltoxydul führt den Namen Zaffer. Es ist arsen- und nickelhaltig. Zaffer.

Das Kobalt liefert keine technisch angewandten Legirungen.

Mangan.

Symb. Mn. Aeq. 27,6. Specif. Gewicht 7,14 — 7,2.

Eigenschaften.

Von der Farbe der helleren Sorten des Roheisens, mit röthlichem Schimmer, metallglänzend und sehr politurfähig, von so bedeutender Härte, dass es Glas und Stahl ritzt, sehr spröde, nicht magnetisch und beim Erhitzen an der Luft mit ähnlichen Farben anlaufend wie der Stahl. Wird das Erhitzen fortgesetzt, so bedeckt es sich mit braunem pulverförmigen Oxyd. Höchst strengflüssig und erst in der Weissglühhitze schmelzend.

Zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenngleich sehr langsam, wobei es seinen Glanz verliert und sich mit einer Oxydschicht überzieht. Kochendes Wasser wird etwas schneller dadurch zersetzt.

Von Säuren wird das Mangan rasch angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure aber zeigt bei gewöhnlicher Temperatur geringe Einwirkung. Im Chlorgas verbrennt das Mangan zu Manganchlorür.

Vorkommen.

Vorkommen. Geringe Mengen von Mangan scheinen sich in manchem Meteoreisen zu finden, sonst findet es sich im gediegenen Zustande in der Natur nicht. Das Vorkommen seiner Verbindungen ist bei diesen erwähnt.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Mangan durch Reduction seiner Oxyde durch Kohle im heftigsten Gebläsefeuer, ferner durch Reduction von Fluormangan mittelst Natriums, in ähnlicher Weise wie das Aluminium, endlich durch Reduction eines Gemenges von Manganchlorür und Fluorcalcium mittelst Natriums.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Der Braunstein, ein Oxyd des Mangans, war schon den älteren Chemikern bekannt, aber zu den Eisenerzen gezählt; erst 1774 wies Scheele nach, dass er ein eigenthümliches Metall enthalte. Gahn stellte dies einige Jahre später dar. In der jüngsten Zeit sind von H. St.-Claire-Déville und Brunner zweckmässigere Methoden seiner Darstellung angegeben, namentlich wurde es von Letzterem durch Reduction von Fluormangan mittelst Natriums zuerst und wie es scheint reiner als durch die früheren Methoden erhalten.

Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff.

Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff.

Es sind nicht weniger wie sechs Oxydationsstufen des Mangans bekannt, so dass dieses Metall in seinen Oxyden das Gesetz der multiplen Proportionen in prägnanter Weise erläutert; andererseits geben diese Oxyde ein schönes Beispiel der Verschiedenheit des chemischen Charakters verschiedener Oxyde eines und desselben Metalls, und repräsentiren

wie bereits S. 330 gezeigt wurde, alle Classen von Metalloxyden (basische, saure, unbestimmte, indifferente und salzartige).

Die Oxyde des Mangans sind:

		Mangan	Sauerstoff
MnO	= Manganoxydul	27,6 :	8
Mn_2O_3	= Manganoxyd	55,2 :	24
Mn_3O_4	= Manganoxyduloxyd	82,8 :	32
MnO_2	= Mangansuperoxyd	27,6 :	16
MnO_3	= Mangansäure	27,6 :	24
Mn_2O_7	= Uebermangansäure	55,2 :	56

Auf 1 Aeq. Mangan kommen sonach in diesen Oxyden 1, $1^1/_3$, $1^1/_2$, 2, 3, $3^1/_2$ Aeq. Sauerstoff.

Manganoxydul: MnO.

Mangan-oxydul.

Hellgrünes unlösliches Pulver, an der Luft sich bald höher oxydirend, namentlich wenn es vorher nicht stark geglüht war. Beim Erhitzen an der Luft zu braunem Oxyduloxyd verglimmend. Wird in heftiger Hitze durch Kohle, nicht aber durch Wasserstoffgas reducirt.

Mit Wasser bildet es ein Hydrat: MnO, HO; welches man als weissen flockigen Niederschlag durch Fällung eines Manganoxydulsalzes erhält. Dieser Niederschlag nimmt aus der Luft rasch Sauerstoff auf und verwandelt sich dabei in braunes Oxyd- oder Oxyduloxydhydrat.

Das Manganoxydul ist eine starke Salzbasis und verbindet sich mit Säuren zu den Manganoxydulsalzen. Das Manganoxydul wird durch heftiges Glühen von Manganoxydhydrat oder Mangansuperoxyd in ganzen Krystallen im Wasserstoffgasstrome in derselben Form, welche diese Krystalle besitzen, in sogenannten Pseudomorphosen von hellgrüner Farbe erhalten. Unter Pseudomorphosen versteht man in der Mineralogie regelmässige Gestalten, welche dem Körper, welcher dieselben zeigt, als solchem nicht zukommen, sondern durch Umwandlungen entstehen, in Folge deren der Körper durch chemische oder mechanische Einflüsse in einen ganz anderen verwandelt wird, allein die Form des ursprünglichen Körpers beibehält (Umwandlungs- und Verdrängungspseudomorphosen). Auch durch Glühen von kohlensaurem Maganoxydul bei abgehaltener Luft, sowie durch Schmelzen eines Gemenges von Manganchlorür mit Salmiak und kohlensaurem Natron erhält man Manganoxydul.

Pseudomorphosen.

Verbindungen des Manganoxyduls mit Säuren. Manganoxydulsalze.

Mangan-oxydul-salze.

Die Manganoxydulsalze sind farblos oder blassroth, theils in Wasser, theils in Säuren löslich. Ihre Lösungen verändern Pflanzenfarben

nicht und schmecken zusammenziehend metallisch. Beim Glühen werden sie meistens zersetzt. Sie haben eine grosse Neigung mit Ammoniaksalzen Doppelsalze zu bilden und daher werden sie aus mit Salmiak versetzten Lösungen durch Ammoniak nicht gefällt. Die ammoniakalischen Lösungen dieser Doppelsalze werden an der Luft braun und setzen dunkelbraunes Manganoxyduloxyd ab. Alkalien fällen aus den Lösungen der Manganoxydulsalze Manganoxydulhydrat, unterschlorigsaure Salze schlagen daraus schwarzbraunes Mangansuperoxydhydrat nieder. Einige davon finden sich in der Natur. Manganoxydulsalze ertheilen den Glasflüssen eine amethyst- bis violettrothe Farbe.

Besondere Erwähnung verdienen hier folgende.

Kohlensaures Manganoxydul: MnO, CO_2.

Kohlensaures Manganoxydul;

Durch Fällung der Lösung eines Manganoxydulsalzes mit kohlensaurem Natron erhalten weisses, zartes, an der Luft sich bräunendes Pulver, in Wasser unlöslich, löslich dagegen in kohlensäurehaltigem Wasser. Beim Erhitzen an der Luft in Oxyduloxyd, bei abgehaltener Luft in Manganoxydul übergehend.

findet sich natürlich als Manganspath.

Findet sich in der Natur als das unter dem Namen Manganspath bekannte Mineral in hexagonalen, durchscheinenden, glasglänzenden, fleischroth- bis röthlichweissen Krystallen, oder derb (Dialogit) und in freier Kohlensäure aufgelöst in vielen Mineralquellen.

Schwefelsaures Manganoxydul: MnO, SO_3.

Schwefelsaures Manganoxydul.

Je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet, in verschiedenen Krystallformen und mit verschiedenem Wassergehalt, 5 oder 7 Aeq. Krystallwasser krystallisirend.

Farblose oder rosenrothe, durchsichtige Krystalle mit 7 Aeq. aq., denen des Eisenvitriols, mit 5 Aeq. aq. denen des Kupfervitriols (CuO, SO_3) isomorph. In Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen der concentrirten Lösung scheidet sich wasserfreies Salz aus.

Bildet mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak Doppelsalze.

Man erhält das schwefelsaure Manganoxydul durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure, zuletzt bis zum schwachen Glühen, Auflösen des Rückstandes in Wasser und Krystallisation.

Kieselsaures Manganoxydul

Kieselsaures Manganoxydul.

ist ein Bestandtheil mehrerer Mineralien, so namentlich des Mangankiesels, Tephroits, Heterokline und Helvins.

Digitized by Google

Manganoxyd: Mn_2O_3.

Manganoxyd.

Künstlich dargestellt, schwarzes Pulver. Findet sich in der Natur krystallisirt als Braunit in Krystallen des tetragonalen Systems (Quadratoctaëder) von braunschwarzer Farbe und unvollkommenem Metallglanze, auch wohl derb.

Braunit.

Als Hydrat findet es sich als Manganit in geraden rhombischen Säulen oder derb, von dunkelbraunschwarzer Farbe. Sehr ähnlich dem Braunstein, aber ein braunes Pulver gebend.

Manganoxydhydrat.

Das Manganoxyd ist nur in wenigen Säuren ohne Zersetzung löslich, und entwickelt mit Salzsäure Chlor, indem es in ersterem Falle in Oxydulsalz, in letzterem in Chlorür übergeht.

Das Manganoxyd ist eine sehr schwache Salzbasis, und gibt mit einigen Säuren sehr wenig beständige Salze. Kann aber, wodurch seine basische Natur dargethan wird, die Thonerde im Alaun ersetzen, und gibt den sogenannten Manganalaun: $KO, SO_3 . Mn_2O_3, 3\,SO_3 + 24$ aq., der durch Abdampfen einer Lösung von schwefelsaurem Manganoxyd und schwefelsaurem Kali in dunkel violetten, regelmässigen Octaëdern erhalten wird.

Manganalaun.

Man erhält das Manganoxyd bei längerem Glühen von Mangansuperoxyd oder salpetersaurem Manganoxydul, das schwefelsaure Manganoxyd bei gelindem Erwärmen von Mangansuperoxyd mit concentrirter Schwefelsäure. Das schwefelsaure Manganoxyd ist ein kräftiges Oxydationsmittel, indem es an oxydable Stoffe, wie z. B. schweflige Säure, salpetrige Säure, Sauerstoff abgibt, und sich dabei entfärbt; es verwandelt sich dabei in schwefelsaures Manganoxydul.

Schwefelsaures Manganoxyd ist ein Oxydationsmittel.

Das Manganoxydhydrat bildet sich bei der Einwirkung der Luft auf Oxydulhydrat.

Manganoxyduloxyd: Mn_3O_4 oder Mn_2O_3, MnO.

Manganoxydul-oxyd.

Künstlich dargestellt, ein braunes, bei jedesmaligem Erhitzen schwarz werdendes Pulver, findet sich im Mineralreiche als Hausmannit in spitzen quadratischen Octaëdern des tetragonalen Systems, oder derb von braunschwarzer Farbe. Es ist ein sogenanntes salzartiges Oxyd, welches sich beim Glühen des Superoxydes oder des kohlensauren Manganoxyduls an der Luft, und auch beim Erhitzen des Metalls an der Luft bildet.

Hausmannit.

Als Hydrat erhält man es durch Einwirkung der Luft auf Manganoxydulhydrat.

Das Manganoxyduloxyd zersetzt sich mit Säuren. Mit Schwefelsäure in Manganoxydulsalz und Superoxyd.

Mangansuperoxyd: MnO_2.

Braunstein.

Mangansuperoxyd findet sich in der Natur als Braunstein.

Das Mangansuperoxyd findet sich in der Natur als das unter dem Namen Braunstein, Graubraunsteinerz oder Pyrolusit bekannte Mineral, welches von allen Manganerzen in der Natur am häufigsten vorkommt.

Der Braunstein bildet rhombische Krystalle von eisenschwarzer Farbe und mehr oder minder vollkommnerem Metallglanz, oder krystallinische Massen. Sein Pulver ist schwarzgrau, auch gibt es einen grauen Strich, wodurch es sich vom Manganit unterscheidet. Auch dicht und erdig kommt er vor.

Das Mangansuperoxyd verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrate, welches man in Gestalt eines dunkelbraunen Pulvers erhält, wenn man mangansaures Kali mit heissem Wasser behandelt, oder in Wasser, in welchem kohlensaures Manganoxydul suspendirt ist, Chlorgas einleitet.

Das Mangansuperoxydhydrat findet sich in der Natur im Wad.

Dieses Hydrat ist im Wad enthalten, einem auch mit dem Namen Manganschaum bezeichneten Mineral.

Das Mangansuperoxyd ist durch sein chemisches Verhalten als das eines Superoxydes im engeren Sinne ausgezeichnet. Bei gelindem Glühen gibt es bereits einen Theil seines Sauerstoffs aus, während Manganoxyd im Rückstande bleibt, bei stärkerem Glühen entweicht abermals Sauerstoff, und es bleibt Oxyduloxyd. Im letzteren Falle beträgt die Gewichtsmenge des als Gas austretenden Sauerstoffs 12 Proc. Wird der Braunstein in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht, so geht er in Manganoxydul über.

Wegen seiner Eigenschaft, beim Erhitzen Sauerstoff auszugeben, wird er zur Darstellung des Sauerstoffs verwendet, doch es ist das so gewonnene Sauerstoffgas nicht ganz rein, da der Braunstein nicht ganz reines Mangansuperoxyd ist, sondern meist geringe Mengen kohlensaurer Erden enthält, die beim Glühen ihre Kohlensäure abgeben, welche das Sauerstoffgas verunreinigt.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure verwandelt sich der Braunstein in schwefelsaures Manganoxydul, wobei ebenfalls 1 Aeq. Sauerstoff = 18 Proc. entweicht.

In technischer Beziehung besonders wichtig ist aber sein Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure. Mit Chlorwasserstoffsäure erwärmt, verwandelt er sich nämlich in Manganchlorür, während freies Chlor, und zwar die Hälfte des in der Salzsäure enthaltenen Chlors entweicht: $MnO_2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl$. Mit Chlornatrium und Schwefelsäure entwickelt er aus ersterem ebenfalls Chlor: $NaCl + MnO_2 + 2SO_3 = NaO, SO_3 + MnO, SO_3 + Cl$. Aus diesem Grunde wird der Braunstein zur Darstellung des Chlorgases angewendet.

An organische Materien, wie namentlich Zucker, Oxalsäure u. a.

Digitized by Google

gibt das Mangansuperoxyd bei Gegenwart von Schwefelsäure sein zweites Sauerstoffäquivalent sehr leicht ab, wobei Kohlensäure gebildet wird. Es ist überhaupt ein sehr energisches Oxydationsmittel.

Das Mangansuperoxyd kann auf mehrfache Weise künstlich dargestellt werden, wird aber im Grossen seiner wichtigen Anwendungen halber bergmännisch gewonnen. Ausser seiner Anwendung in den Laboratorien wird es zur Bereitung des Chlorkalkes, bei der Glasfabrikation und als Farbe auf Porzellan und Glasuren gebraucht.

Psilomelan.

Der sogenannte Psilomelan ist ein Mineral, welches ebenfalls Mangansuperoxyd enthält.

Mangansäure: MnO_3.

Mangansäure.

Die Mangansäure ist im freien Zustande nicht bekannt.

Das Kalisalz dieser Säure bildet schön grüngefärbte Krystalle von derselben Form wie die des schwefelsauren Kalis. Dieses Salz wird durch Zusammenschmelzen von Kalihydrat mit Mangansuperoxyd gebildet. Die durch diese Operation entstandene schwarze Masse löst sich in Wasser mit schön grüner Farbe auf, und enthält mangansaures Kali. Verdunstet man die Auflösung unter dem Recipienten der Luftpumpe im luftverdünnten Raume, neben einem mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Gefässe, so erhält man das mangansaure Kali in den oben beschriebenen grünen Krystallen. Lässt man die Auflösung der schwarzen Masse aber an der Luft stehen, so geht ihre Farbe rasch durch Blau, Violett und Purpur in Roth über. Die Auflösung enthält dann übermangansaures Kali. Dieses Farbenwechsels halber wurde die durch Zusammenschmelzen von Kalihydrat mit Braunstein erhaltene schwarze Masse von den älteren Chemikern mineralisches Chamäleon genannt.

Mangansaures Kali.

Mineralisches Chamäleon.

Von den mangansauren Salzen sind die mit Alkalien, und mit Baryt und Strontian bekannt. Nur die ersteren sind in Wasser löslich. Sie verpuffen auf Kohle, und zerfallen in Lösung, wenn sie nicht überschüssiges Alkali enthalten, an der Luft in übermangansaures Kali und Mangansuperoxydhydrat nach der Formelgleichung $3\,MnO_3 = Mn_2O_7 + MnO_2$. Durch Kochen dieser Lösung wird diese Zersetzung beschleunigt, ebenso durch Zusatz von Mineralsäuren. Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, und organische Substanzen entfärben die grüne Lösung des mangansauren Kalis, indem sie der Mangansäure Sauerstoff entziehen. Das mangansaure Kali kann daher nicht durch Papier filtrirt werden, und wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit eben kann die Mangansäure für sich nicht dargestellt werden.

Verhalten der mangansauren Salze.

Uebermangansäure: Mn_2O_7.

Uebermangansäure.

Die Uebermangansäure ist nur in Lösung bekannt. Ihre Lösung besitzt eine prächtig rothe Farbe, welche bei auffallendem Lichte dunkel

carminroth, bei durchfallendem dunkelviolett erscheint. Man erhält sie, indem man übermangansauren Baryt tropfenweise mit Schwefelsäure versetzt, wobei sich schwefelsaurer Baryt abscheidet, die Uebermangansäure aber in Wasser gelöst bleibt.

Die Auflösung der Uebermangansäure kann nicht concentrirt werden, da sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Sauerstoff und Mangansuperoxyd zersetzt. Bei einer Temperatur von 40° C. erfolgt diese Zersetzung augenblicklich. Sie röthet Lackmus nicht, da sie organische Farbstoffe zerstört, und bräunt die Haut. Sie wird von sehr vielen Materien unter Reduction zersetzt, und ist daher ein sehr energisches Oxydationsmittel.

Uebermangansaure Salze.

Die Verbindungen der Uebermangansäure mit Metalloxyden: die übermangansauren Salze zeigen folgendes Verhalten: sie sind im trocknen Zustande dunkelroth oder schwarz, verpuffen mit brennbaren Körpern ähnlich den salpetersauren und chlorsauren Salzen, zum Theil schon durch blosses Reiben, sind ohne Ausnahme in Wasser löslich, und zum Theil zerfliesslich. Auch ihre Auflösungen sind roth gefärbt. Die übermangansauren Salze sind sonach sehr kräftige Oxydationsmittel, und es werden ihre Lösungen durch alle jene Stoffe zersetzt und entfärbt, welche die mangansauren Salze zersetzen.

Uebermangansaures Kali

Das übermangansaure Kali krystallisirt in langen, dunkelpurpurrothen Nadeln des rhombischen Systems. Man erhält es, indem man 1 Thl. Braunstein mit $^1/_2$ Theil Kalihydrat und 1 Thl. Salpetersäure schmilzt, die Masse bis zur vollständigen Zersetzung alles Salpeters glüht, die geglühte Masse mit Wasser auskocht, eindampft, das niederfallende Mangansuperoxydhydrat trennt, und krystallisiren lässt.

findet in der volumetrischen Analyse Anwendung.

Die Lösung des übermangansauren Kalis findet in der analytischen Chemie bei der volumetrischen Analyse eine ausgedehnte Anwendung.

Verbindungen des Mangans mit Salzbildnern. Haloidsalze des Mangans.

Von diesen geschieht hier nur des Manganchlorürs Erwähnung.

Chlormangan. Manganchlorür: Mn Cl.

Chlormangan

Das wasserfreie Chormangan stellt eine hellbräunliche, krystallinische, schmelzbare Masse dar, die zerfliesslich ist, und deren rosenrothe Lösung beim Abdampfen derselben blassrosenrothe Krystalle von wasserhaltigem Chlormangan: Mn Cl + 4 aq., absetzt. Beim Glühen verlieren dieselben ihr Krystallwasser und gehen in wasserfreies Chlormangan über. Man erhält das Chlormangan als Nebenproduct bei der Bereitung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure.

Digitized by Google

Verbindungen des Mangans mit Schwefel.

Es sind zwei Schwefelungsstufen des Mangans bekannt, nämlich:

MnS = Einfach-Schwefelmangan.

MnS_2 = Zweifach-Schwefelmangan.

Einfach-Schwefelmangan.

Das Einfach-Schwefelmangan erhält man durch Fällung eines Manganoxydulsalzes durch Schwefelammonium in Gestalt eines fleischrothen Niederschlags. Es findet sich im Mineralreiche in eisenschwarzen bis dunkelstahlgrauen Würfeln als Manganblende oder Manganglanz. Kann auch künstlich durch Glühen von Manganit in Schwefelkohlendampf in Pseudomorphosen krystallisirt erhalten werden.

Zweifach-Schwefelmangan.

Das Zweifach-Schwefelmangan findet sich im Mineralreiche als Hauerit.

Das Mangan ist auch ein Bestandtheil vieler Mineralwässer, ferner der Asche von Pflanzen- und Thiersubstanzen, in welch letzteren es aber in verhältnissmässig geringen Mengen vorzukommen pflegt. Es ist ein ziemlich constanter Begleiter des Eisens.

Zink.

Symb. Zn. Aeq. 32,5. Specif. Gewicht 6,8.

Eigenschaften.

Das Zink besitzt eine bläulich-weisse Farbe und vollkommenen Metallglanz, hat ein grossblättrig-krystallinisches Gefüge, und ist in gewöhnlicher Temperatur ziemlich spröde; wird es über 100° C. erhitzt, so wird es völlig geschmeidig, so dass es sich zu Blechen auswalzen und zu Drähten ausziehen lässt. Bei 200° C. aber wird es wieder so spröde, dass es sich pulvern lässt. Bis auf 360° C. erhitzt, schmilzt es, und in der Weissglühhitze verwandelt es sich in Dampf, ist also destillirbar. An der Luft verliert es seinen Metallglanz und wird grau, indem es sich oberflächlich oxydirt. An der Luft bis zum Sieden erhitzt, verbrennt es mit weissem Lichte zu Zinkoxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser nicht, wohl aber in höherer, sehr leicht bei Gegenwart von Säuren, in denen es sich auflöst. Auch in heisser Kalilauge ist es unter Wasserstoffgasentwickelung löslich, namentlich bei Gegenwart von Eisen. Das Eisen wirkt hier dadurch, dass es mit dem Zink ein Volta'sches Paar bildet.

Vorkommen und Gewinnung.

Vorkommen. Gediegenes Zink findet sich in der Natur nicht. Von dem Vorkommen seiner Verbindungen wird bei diesen die Rede sein.

Gewinnung. Das Zink wird im Grossen durch den Zinkhüttenbetrieb gewonnen, der im Wesentlichen in einer Destillation seiner oxydhaltigen Erze (Galmei und geröstete Zinkblende) mit Kohle als Reductionsmittel, besteht.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Der Galmei, ein Zinkerz, war schon den Griechen als zur Bereitung des Messings dienend bekannt. Das erste me-

Digitized by Google

tallische Zink scheint aus dem Oriente nach Europa gekommen zu sein. In Europa wird es erst seit dem achtzehnten Jahrhundert dargestellt.

Verbindung des Zinks mit Sauerstoff.

Es ist ein einziges Oxyd des Zinks bekannt, das

Zinkoxyd: ZnO.

Zinkoxyd. Weisses, lockeres Pulver, beim jedesmaligen Erhitzen gelb werdend, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren, damit Salze bildend. In starker Weissglühhitze verflüchtigbar. Verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrate, dem Zinkoxydhydrat: Zn O, H O, welches man durch Fällung eines Zinkoxydsalzes durch wenig Kali als gallertigen, weissen Niederschlag erhält. Auch in Kali ist das Zinkoxyd löslich, und verhält es sich in dieser Beziehung ähnlich der Thonerde; wie diese ist es zwar eine Salzbasis, verhält sich aber gegen starke Salzbasen als Säure, oder elektronegativ.

Das Zinkoxyd ist durch Kohle, nicht aber durch Wasserstoff reducirbar.

Es ist ein Bestandtheil des Rothzinkerzes (Zn O, und $Mn_3 O_4$), und findet sich ausserdem zuweilen im Mauerwerk der Hohöfen in blassgelben, glänzenden Krystallen.

Man stellt das Zinkoxyd durch Erhitzen des Metalls an der Luft dar. Das durch Verbrennen des Zinks auf diese Weise erhaltene Oxyd
Flores Zinci. hiess früher *Lana philosophica*, seiner wolligen Beschaffenheit wegen, in der Pharmacie wird es *Flores Zinci* genannt.

Auch durch Glühen von salpetersaurem oder kohlensaurem Zinkoxyd wird es erhalten. Es wird gegenwärtig fabrikmässig dargestellt, und als weisse Oelfarbe für Bleiweiss angewendet. Es empfiehlt sich dazu durch seine Eigenschaft, durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen nicht geschwärzt zu werden, und für die Fabrikarbeiter nicht so gesundheitsgefährlich zu sein, wie das Bleiweiss. Auch in der Medicin wird es angewendet.

Verbindungen des Zinkoxyds mit Säuren. Zinkoxydsalze.

Zinkoxydsalze. Die Zinkoxydsalze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, theils in Wasser, theils in Säuren löslich, und in wässriger Lösung Lackmus röthend. Beim Glühen werden sie meist leicht zersetzt. Sie besitzen einen widrig-metallischen Geschmack, und wirken brechenerregend. In grösserer Dosis sind sie wirkliche Gifte. Sie sind isomorph mit den Magnesia-, Eisen-, Nickel- und Kobaltoxydulsalzen.

Digitized by Google

Aus ihren Auflösungen wird das Zink durch kein hineingestelltes Metall, wohl aber durch den galvanischen Strom reducirt. Kalihydrat fällt daraus Zinkoxydhydrat, auflöslich in überschüssig zugesetztem Kali. Mit salpetersaurem Kobaltoxydul vor dem Löthrohr geglüht, geben sie eine schön grüne ungeschmolzene Masse (Rinmanns Grün).

Einige davon finden sich im Mineralreiche. Die wichtigeren sind:

Schwefelsaures Zinkoxyd: $ZnO, SO_3 + 7$ aq.
Zinkvitriol, weisser Vitriol.

Schwefelsaures Zinkoxyd

Grosse, durchsichtige, glasglänzende Krystalle des rhombischen Systems und von der Form des Bittersalzes. Beim Erhitzen das Krystallwasser verlierend, bei einer Temperatur von wenig mehr wie 100° C. schon 6 Aequivalente, bei höherer Temperatur auch das siebente. Sie schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser. Das schwefelsaure Zinkoxyd ist in Wasser leicht löslich. Lässt man es aus dieser Lösung bei 30° C. krystallisiren, so hält es dann 6 Aeq. Krystallwasser.

Findet sich in der Natur zuweilen als secundäres Erzeugniss, wahrscheinlich durch Oxydation von Zinkblende entstanden. Schwefelsaures Zinkoxyd bildet sich beim Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure, und wird in den Laboratorien aus den Rückständen von der Wasserstoffentwickelung dargestellt. Wegen seiner Anwendung in der Medicin, Kattundruckerei etc. aber wird es im Grossen fabrikmässig durch Rösten und Auslaugen der Zinkblende (Schwefelzink), welche durch das Erhitzen an der Luft (Rösten) sich zu ZnO, SO_3 oxydirt, gewonnen.

Kohlensaures Zinkoxyd: ZnO, CO_2,

Kohlensaures Zinkoxyd.

bildet eines der wichtigsten Zinkerze, den Zinkspath oder Galmei. Dieses Mineral kommt entweder derb, oder in glasglänzenden, weissen oder weissgrauen Rhomboëdern krystallisirt vor. Die derbe Varietät nennt man auch wohl Galmei, und die krystallisirte Zinkspath. Zinkspath u. Galmei.

Künstlich erhält man kohlensaures Zinkoxyd durch Fällung eines Zinkoxydsalzes mit kohlensaurem Natron als weissen Niederschlag, der aber kein reines neutrales kohlensaures Zinkoxyd, sondern basisch kohlensaures Zinkoxyd ist, zusammengesetzt nach der Formel:

Basisch kohlensaures Zinkoxyd.

$$2\,(ZnO, CO_2).\,3\,(ZnO, HO),$$

sonach eine Verbindung von neutralem kohlensaurem Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat.

Kieselsaures Zinkoxyd

kommt im Mineralreiche als Zinkglas oder Kieselzinkspath, auch wohl Galmei genannt, ein zur Ausbringung des Zinks hüttenmännisch angewandtes Mineral, und als Willemit vor. Zinkglas.

Die Zinkoxydsalze bilden gern Doppelsalze; so verbindet sich z. B.

Schwefelsaures Zinkoxyd-Kali.

das schwefelsaure Zinkoxyd mit Kali zu dem Salze:

$$ZnO, SO_3 . KO, SO_3 + 6 \text{ aq.},$$

welches in grossen, wohlausgebildeten Krystallen anschiesst.

Verbindungen des Zinks mit Salzbildnern.
Haloidsalze des Zinks.

Chlorzink: ZnCl.

Chlorzink.

Im wasserfreien Zustande weissgraue, halbdurchsichtige Masse, leicht schmelzbar, und in starker Glühhitze flüchtig und sublimirbar. An der Luft zerfliesst es, und löst sich in allen Verhältnissen in Wasser auf. Die wässrige Lösung schmeckt brennend und ekelerregend, und wirkt im concentrirten Zustande ätzend. Auch in Alkohol ist das Chlorzink löslich. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es nur schwierig mit 1 Aeq. Krystallwasser.

Das Chlorzink erhält man wasserfrei durch Verbrennen von Zink im Chlorgase, in wasserhaltigem Zustande durch Auflösen von Zink in Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung.

Es wird in der Medicin als Aetzmittel, und ausserdem zur Conservirung anatomischer Präparate angewendet. Auch in der Färberei und zur Conservirung von Hölzern, z. B. Eisenbahnschwellen, hat es Anwendung gefunden.

Jodzink: ZnJ.

Jodzink.

Farblose, leicht schmelzbare Masse, beim Erhitzen in wohlausgebildeten, schönen, nadelförmigen Krystallen sublimirend, in Wasser leicht löslich, selbst zerfliesslich, und aus der wässrigen Lösung in Octaëdern anschiessend. Entsteht leicht bei der Einwirkung beider Stoffe aufeinander in der Wärme. In wässriger Lösung erhält man es beim Vermischen von Jod, Zink und Wasser bis zur Entfärbung der Flüssigkeit. Die wässrige Lösung schmeckt schwach säuerlich.

Verbindungen des Zinks mit Schwefel.

Es ist nur eine einzige Verbindung des Zinks mit Schwefel bekannt, das Einfach-Schwefelzink.

Schwefelzink: ZnS.

Schwefelzink

Das Schwefelzink erhält man durch Fällung einer Zinksalzlösung mittelst Schwefelammonium als weissen Niederschlag, der beim Trocknen etwas gelblich wird. Dieselbe Verbindung kann durch Reduction des

Digitized by Google

schwefelsauren Zinkoxyds mit Kohle erhalten werden, schwieriger durch Erhitzen von Zinkoxyd mit Schwefelblumen.

findet sich in der Natur als Zinkblende.

Das Schwefelzink findet sich in der Natur als eines der wichtigsten Zinkerze: die Zinkblende. Dieses Mineral, welches sich meist auf Erzgängen und Lagerstätten in älteren Gebirgsmassen, von Eisenkies, Kupferkies, Bleiglanz, Quarz und Kalkspath begleitet, vorfindet, bildet meist Aggregate wohlausgebildeter Krystalle des tesseralen Systems, die entweder blassgelb und durchsichtig, meist aber roth, braun bis schwarz gefärbt sind. Die Zinkblende oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft nur langsam. In Salpetersäure unter Schwefelabsatz löslich.

Legirungen des Zinks.

Legirungen des Zinks.

Das Zink legirt sich mit den meisten Metallen sehr leicht, und bildet viele wichtige technisch angewandte Legirungen, so das Neusilber, Messing etc. Das Neusilber kennen wir bereits, von den übrigen Legirungen wird später die Rede sein.

K a d m i u m.

Symb. Cd. Aeq. 56. Specif. Gewicht 8,7.

Eigenschaften.

Die Eigenschaften des Kadmiums sind denen des Zinks so ähnlich, dass es genügen wird, nur die abweichenden anzuführen.

Das Kadmium ist schwerer wie Zink, mehr rein weiss, auch in der Kälte vollkommen geschmeidig, leichter schmelzbar und noch flüchtiger, d. h. leichter destillirbar als Zink. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu braunem Oxyd. Ohne Erwärmung oxydirt es sich an der Luft nicht merklich.

Vorkommen und Gewinnung.

Das Kadmium ist ein in der Natur sehr selten vorkommendes Metall. Gediegen findet es sich gar nicht, meist als Oxyd als Einmengung gewisser Zinkerze (Sachsen, Derbyshire), und als Schwefelkadmium in vielen Zinkblenden, endlich als selbstständiges Mineral.

Gewinnung. Das Kadmium wird als Nebenproduct bei dem Zinkhüttenbetriebe gewonnen. Namentlich erhält man es aus den schlesischen Zinkblumen durch Destillation derselben mit Kohle in irdenen Röhren.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Kadmium wurde gleichzeitig 1818 von Stromeyer und Hermann entdeckt. Von ersterem wurden seine chemischen Verhältnisse genauer studirt.

Verbindungen des Kadmiums.

In seinen Verbindungen auch zeigt das Kadmium mit dem Zink grosse Analogie, daher wir uns bei der Schilderung derselben ebenfalls mehr auf das Differentielle beschränken wollen.

Kadmiumoxyd.

Kadmiumoxyd: CdO, ist ein braunes, unschmelzbares und feuerbeständiges Pulver, sein Hydrat aber: CdO, HO, ist weiss. In Säuren leicht löslich.

Kadmiumoxydsalze.

Die Kadmiumoxydsalze sind farblos, zum Theil in Wasser löslich, und werden beim Glühen zersetzt; die in Wasser löslichen röthen Lackmus. Aus ihren Auflösungen reducirt Zink metallisches Kadmium. Kaustisches Kali oder Natron fällen daraus Kadmiumoxydhydrat, welches in überschüssigem Kali unlöslich ist, dagegen löst sich das gefällte Oxydhydrat in Ammoniak leicht und vollständig wieder auf. Durch Schwefelwasserstoff wird aus den Auflösungen der Kadmiumsalze sehr schön gelbes Schwefelkadmium gefällt, während das Schwefelzink weiss ist.

Das schwefelsaure Kadmiumoxyd: CdO, SO_3, krystallisirt mit 4 Aeq. Krystallwasser leicht und in grossen Krystallen.

Schwefelkadmium. Greenockit.

Schwefelkadmium: CdS, kommt im Mineralreiche als Greenockit vor, ein sehr seltenes Mineral, welches hexagonale, durchsichtige, diamantglänzende, gelb- bis orangerothe Krystalle bildet, die doppelte Strahlenbrechung zeigen. Seine Hauptfundorte sind Bishopton und Kilpatrik in Schottland. Künstlich durch Fällung einer Kadmiumsalzauflösung mit Schwefelwasserstoff und Trocknen des erhaltenen Niederschlags dargestellt, stellt es eine prächtig gelbe, in der Malerei auch wirklich angewandte und sehr haltbare Farbe dar. Kann auch auf trockenem Wege dargestellt werden.

Eine Legirung von Kadmium mit Quecksilber hat in der Zahnheilkunde, als Masse zum Plombiren der Zähne, Anwendung gefunden.

Blei.

Symb. Pb. Aeq. 103,7. Specif. Gewicht 11,4.

Eigenschaften.

Auf frischen Schnittflächen bläulichweisses Metall von vollkommenem Metallglanz, an der Luft aber sehr bald blaugrau anlaufend, so weich, dass man es leicht mit dem Messer schneiden kann, auf Papier einen grauen Strich gebend, und sehr dehnbar. Das Blei lässt sich zu sehr dünnen Blättern ausschlagen oder auswalzen; es lässt sich auch zu Draht ausziehen, allein seine Ductilität und Festigkeit ist nicht proportional seiner Geschmeidigkeit; man kann aus Blei keine sehr feinen Drähte ziehen, und ein 2 Millimeter dicker Bleidraht reisst schon bei einer Belastung von 9 Kilogramm (18 Zollvereins-Pfunde). Das Blei ist leicht schmelzbar; es schmilzt schon bei 335° C. und verdampft in der Weissglühhitze.

Das Blei hat eine sehr grosse Affinität zum Sauerstoff, deshalb läuft auch das blanke Blei, indem es sich mit einer Oxydschicht überzieht, blaugrau an. Bei Luftzutritt geschmolzen, oxydirt es sich rasch, und

Digitized by Google

verwandelt sich allmählich in ein gelblichgraues Pulver: die Bleiasche, ein Gemenge von Bleisuboxyd und Bleioxyd, welches sich bei fortgesetztem Erhitzen vollständig in gelbes Bleioxyd verwandelt.

Verhalten zu feuchter Luft und zu Wasser bei Gegenwart von Luft.

Das Wasser zersetzt es weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säuren; allein es oxydirt sich an feuchter Luft und in Wasser bei Zutritt von Luft zu Bleioxydhydrat, welches zum Theil im Wasser gelöst bleibt. Eine in destillirtes Wasser getauchte Bleiplatte, mit der Luft wiederholt in Berührung gebracht, überzieht sich bald mit einer weissen Kruste von Bleioxydhydrat. Bei Gegenwart von feuchter Luft und Kohlensäure bildet sich auch kohlensaures Bleioxyd. Es ist wichtig, zu wissen, dass diese Oxydation im Wasser bei Gegenwart von Luft durch einen Gehalt des ersteren an Salzen, wie sie z. B. das Brunnenwasser enthält, verhindert oder doch wenigstens verzögert wird, und daher kommt es, dass durch Bleiröhren geleitetes Brunnenwasser gewöhnlich nicht bleihaltig ist.

Verhalten zu organischen Säuren.

Von Salpetersäure wird das Blei unter Entwickelung rother Dämpfe sehr rasch zu salpetersaurem Bleioxyd aufgelöst; in Schwefelsäure ist es unlöslich, wird aber durch dieselbe in der Wärme in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt; auch in Chlorwasserstoffsäure wird es nur schwierig zu Chlorblei gelöst. Auch organische Säuren bewirken die Oxydation des Bleies und lösen die Oxyde zum Theil auf; daher rührt der Bleigehalt von Speisen und anderen Substanzen, die in Bleigefässen, in Bleilegirungen oder in Gefässen mit Bleiglasuren aufbewahrt werden, ein Umstand, der in medicinisch-polizeilicher und toxicologischer Beziehung von Wichtigkeit ist, da die Verbindungen des Bleies sehr heftig wirkende Gifte sind.

Vorkommen.

Vorkommen. Gediegenes Blei ist bis jetzt in der Natur nur sehr selten gefunden; dagegen findet es sich sehr häufig in Verbindung mit Schwefel und Sauerstoff in vielen Mineralien.

Gewinnung.

Gewinnung. Die Gewinnung des Bleies aus seinen Erzen ist ein sehr verwickelter hüttenmännischer Process, und je nach der Natur der dazu verwendeten Erze den chemischen Theorien nach verschieden: 1. Die Oxyde des Bleies werden durch Kohle in Schacht- oder Flammenöfen mit kalkhaltigen Zuschlägen reducirt. 2. Schwefelblei (Bleiglanz) wird a. in Schachtöfen mit metallischem Eisen und Kohle geschmolzen, wobei das Eisen sich mit dem Schwefel des Schwefelbleies zu Schwefeleisen verbindet, und das Blei sich geschmolzen auf den Heerden unter der aus Schwefeleisen bestehenden und in Scheiben abgehobenen Schlacke ansammelt, und ausgeschöpft wird; oder es wird b. der Bleiglanz geröstet, d. h. an der Luft erhitzt, und dadurch zum Theil in Bleioxyd und schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, während ein Theil des Schwefelbleies unzersetzt bleibt. Dieses Gemenge wird nun unter Zusatz von Kohle in Schachtöfen geschmolzen, wobei der Schwefel des unzersetzten Schwefelbleies auf Kosten des Sauerstoffs des Bleioxyds und schwefelsauren Bleioxyds zu schwefliger Säure verbrennt, dadurch aber einerseits metallisches

Blei, andererseits aber aus dem schwefelsauren Bleioxyd abermals Schwefelblei entsteht, während das fremde Gestein zu Schlacke schmilzt. Das unzersetzte Schwefelblei, der sogenannte Bleistein, wird abermals geröstet und noch einmal verschmolzen.

Der Bleiglanz ist nicht selten gold- und silberhaltig. Ist dies der Fall, so gehen diese Metalle in das reducirte Blei über. Solches Blei wird zur Gold- und Silbergewinnung benutzt, indem man es auf eigens construirten Heerden: sogenannten Treibheerden, unter beständigem Luftzutritte schmilzt, wobei sich das Blei oxydirt und als sogenannte Bleiglätte abfliesst, während Gold und Silber unoxydirt zurückbleiben. Die so erhaltene Bleiglätte: Bleioxyd, wird mit Kohle reducirt, und so auch auf diese Weise wieder Blei, sogenanntes Frischblei, erhalten.

Im Kleinen erhält man reines Blei durch Reduction von Bleioxyd mit Kohle.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Blei ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt; seine Verbindungen wurden vorzüglich von Bucholz, Thomson, Berzelius und Winkelblech untersucht.

Verbindungen des Bleies mit Sauerstoff.

Das Blei verbindet sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen.

Die Oxyde, deren Zusammensetzung mit Bestimmtheit festgestellt ist, sind folgende:

		Blei		Sauerstoff
Pb_2O	= Bleisuboxyd . . .	207,4	:	8
PbO	= Bleioxyd	103,7	:	8
Pb_2O_3	= Bleisesquioxyd . . .	207,4	:	24
PbO_2	= Bleisuperoxyd . . .	103,7	:	16

Ausserdem ist noch ein Oxyd des Bleies bekannt, die Mennige: Pb_3O_4, über dessen rationelle Formel man aber nicht einig ist, indem nach Einigen dieses Oxyd eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisesquioxyd ist: PbO, Pb_2O_3, während nach Anderen seine Formel $2\,PbO, PbO_2$ geschrieben werden müsste, und sonach wäre es eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd, in keinem Falle aber ein eigenthümliches Oxyd. Die Oxyde des Bleies werden durch Kohle und durch Wasserstoff beim Glühen leicht reducirt.

Bleisuboxyd: Pb_2O.

Bleisuboxyd.

Das Bleisuboxyd ist ein sammetschwarzes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft zu Bleioxyd verglimmt. Mit Säuren behandelt, zerfällt es in Blei und Bleioxyd. Dieselbe Zersetzung erleidet es beim Erhitzen auf 400° C. unter Luftabschluss ($Pb_2O = PbO + Pb$).

Wird durch Glühen von oxalsaurem Bleioxyd bei Luftabschluss erhalten.

Das Anlaufen des Bleies an der Luft scheint durch die Bildung von Suboxyd bedingt zu sein.

Bleioxyd: PbO.

Bleioxyd. Das Bleioxyd stellt ein bald citronen-, bald röthlichgelbes Pulver dar, welches sich bei jedesmaligem Erhitzen braunroth färbt, in der Rothglühhitze schmilzt, beim Erkalten krystallinisch erstarrt, und sich in der Weissglühhitze, jedoch nicht so leicht wie Blei, verflüchtigt. In Wasser ist es unlöslich, in gewissen Säuren, wie Salpetersäure und Essigsäure, löst es sich dagegen leicht, damit Salze bildend. Mit Wasser verbindet es sich zu einem Hydrate, dem

Bleioxydhydrat. Bleioxydhydrat: $3\,PbO, HO$, welches man als weissen flockigen Niederschlag durch Fällen eines Bleioxydsalzes mit Ammoniak oder Natron erhält. Es verliert beim Glühen sein Wasser und geht in reines Bleioxyd über. Das Bleioxydhydrat ist etwas in Wasser und ziemlich leicht in überschüssigem Kali und Natron, auch in Kalkhydrat löslich.

Das Bleioxyd ist eine Salzbase und verbindet sich mit Säuren zu den Bleioxydsalzen. Auch mit Alkalien verbindet es sich, und verhält sich in diesen Verbindungen ähnlich wie die Thonerde in den Aluminaten, d. h. elektronegativ.

Reines Bleioxyd erhält man durch gelindes Glühen des kohlensauren oder salpetersauren Bleioxyds. Wegen seiner mannigfachen Anwendungen wird es fabrikmässig bereitet, und namentlich unter dem Namen Bleiglätte (Lithargyrum) und Massicot in den Handel gebracht. Erstere ist geschmolzenes und bei dem sogenannten Glättefrischen erhaltenes Bleioxyd, welches gewöhnlich mit Kieselerde, Kupferoxyd und anderen Stoffen verunreinigt ist; letzteres aber ist gelbes Bleioxyd, welches durch gelindes Schmelzen von Blei an der Luft gewonnen wird.

Das Bleioxyd findet zur Bereitung von Firnissen und Pflastern, zur Mennigefabrikation und zur Erzeugung der gewöhnlichen Töpferglasur Anwendung.

Verbindungen des Bleioxyds mit Säuren. Bleioxydsalze.

Bleioxydsalze. Die Bleioxydsalze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, nur einige davon in Wasser löslich. Die löslichen schmecken adstringirend süsslich, und röthen Lackmus. Aus ihren Auflösungen wird das Blei in metallischen Dendriten, als sogenannter Bleibaum, durch hineingestelltes Zink, Kadmium und Zinn gefällt. Erhitzt werden sie zersetzt, wenn die Säure flüchtig oder zersetzbar ist.

Das Bleioxyd zeichnet sich im Allgemeinen durch grosse Neigung aus, basische Salze zu bilden. Die meisten basischen Salze des Bleioxyds

Google

sind unlöslich, die löslichen aber bläuen geröthetes Lackmuspapier. Die in Wasser unlöslichen Bleisalze lösen sich meist in Salpetersäure.

Bleioxydsalze sind heftige Gifte.

Alle Bleisalze sind heftige Gifte und veranlassen, in kleineren und wiederholten Dosen dem Organismus einverleibt, ein eigenthümliches Leiden: die Bleikolik, dem namentlich Tüncher, Maler und Arbeiter in Bleiweissfabriken ausgesetzt sind.

Einige Bleisalze finden sich im Mineralreiche natürlich vorkommend. Die wichtigeren sind folgende:

Kohlensaures Bleioxyd: PbO, CO_2.

Kohlensaures Bleioxyd findet sich in der Natur als Weissbleierz.

Findet sich im Mineralreiche krystallisirt als Weissbleierz. Dasselbe bildet meist weisse, durchscheinende, wohlausgebildete Krystalle des rhombischen Systems, die doppelte Strahlenbrechung und starken Glanz zeigen. Kommt meist mit Bleiglanz vor. Durch Fällung eines Bleioxydsalzes mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Ammoniak erhalten, stellt es ein schweres, weisses, in Wasser unlösliches Pulver dar.

Bleiweiss.

Das sogenannte Bleiweiss, die bei Weitem am häufigsten angewandte weisse Malerfarbe, enthält kohlensaures Bleioxyd mit Bleioxydhydrat verbunden, ist also gewissermassen ein basisches Salz, gewöhnlich nach der Formel $2\,PbO, CO_2, PbO, HO$ zusammengesetzt. Es wird im Grossen fabrikmässig dargestellt, und zwar, indem man durch eine Auflösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd Kohlensäure leitet, oder indem man Bleiplatten in bedeckten Gefässen der gleichzeitigen Einwirkung von Essigsäure, Luft und Kohlensäure aussetzt. Durch die Einwirkung der Essigsäure bei Gegenwart von Luft bildet sich basisch-essigsaures Bleioxyd, welches durch die Kohlensäure in kohlensaures Bleioxyd umgesetzt wird. Das Freiwerden der Essigsäure bedingt neue Bildung von basisch-essigsaurem Bleioxyd, welches abermals in kohlensaures Bleioxyd verwandelt wird, und so fort.

Das käufliche Bleiweiss ist meist mit Schwerspath und Kreide vermischt.

Schwefelsaures Bleioxyd: PbO, SO_3.

Schwefelsaures Bleioxyd findet sich natürlich als Bleivitriol.

Dieses Salz findet sich im Mineralreiche als Bleivitriol in Rectangularoctaëdern des rhombischen Systems krystallisirt. In Gestalt eines schweren weissen pulverförmigen Niederschlags erhält man es durch Fällen eines löslichen Bleioxydsalzes mit Schwefelsäure oder löslichen schwefelsauren Salzen.

Das schwefelsaure Bleioxyd ist in Wasser unlöslich, auch in Säuren wenig löslich, wird aber von concentrirter Schwefelsäure in merklicher Menge gelöst, woher der Gehalt der in Bleikesseln concentrirten Schwefelsäure an diesem Salze kommt, welches daraus durch Wasser zum Theil ausgefällt werden kann.

In der Hitze wird das schwefelsaure Bleioxyd nicht zersetzt, es schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Mit Kohle geglüht, wird es zu metallischem Blei reducirt, unter gleichzeitiger Entwickelung von schwefliger Säure. Doch werden bei dieser Einwirkung je nach der Dauer derselben und je nach der Menge der zugesetzten Kohle auch Schwefelblei und Bleioxyd gebildet.

Salpetersaures Bleioxyd: PbO, NO_5.

Salpetersaures Bleioxyd.

Dieses Salz bildet grosse milchweisse octaedrische Krystalle, löst sich in Wasser leicht auf, ist aber in Salpetersäure unlöslich. In der Hitze wird es in Sauerstoff, Untersalpetersäure und Bleioxyd zerlegt, worauf seine Anwendung zur Darstellung der Untersalpetersäure beruht (vergl. S. 134). Man erhält das salpetersaure Bleioxyd durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure.

Phosphorsaures Bleioxyd: $3\,PbO, PO_5$.

Phosphorsaures Bleioxyd.

Diese Verbindung erhält man durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit dreibasisch phosphorsaurem Natron in Gestalt eines weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlags. Auf Kohle erhitzt, verwandelt es sich in zweibasisches phosphorsaures Bleioxyd: $2\,PbO, PO_5$, welches beim Erkalten der Probe krystallinisch erstarrt, während das dritte Aequivalent Bleioxyd zu Blei reducirt wird. Die verschiedenen Varietäten des Pyromorphits, namentlich das Grün- und Braunbleierz, enthalten phosphorsaures oder arsensaures Bleioxyd als einen Bestandtheil.

Kieselsaures Bleioxyd.

Kieselsaures Bleioxyd.

Kieselsäure und Bleioxyd schmelzen sehr leicht und in verschiedenen Verhältnissen zu schweren Gläsern zusammen. Wegen dieses Umstandes löst gewissermassen Bleioxyd in der Glühhitze die Masse der Thontiegel und Thongefässe auf. Das kieselsaure Bleioxyd ist der Hauptbestandtheil der bleihaltigen Gläser: des Flintglases, Krystallglases, des Strass, ferner der Glasur der gewöhnlichen Töpferwaaren. Es ist wichtig, dass diese Bleiglasur an Speisen und Flüssigkeiten kein Blei abgibt, oder nur höchst geringe und als Schädlichkeit gar nicht in Betracht kommende Spuren davon, wenn die Geschirre gut gebrannt sind. Sind sie aber schlecht gebrannt, so werden Flüssigkeiten und Speisen darin bleihaltig und dadurch für die Gesundheit der Geniessenden nachtheilig.

Verbindungen des Bleioxyds mit Basen.

Verbindungen des Bleioxyds mit Basen.

Gegen starke Basen, wie namentlich die Alkalien und alkalischen Erden, verhält sich das Bleioxyd gewissermassen als Säure. Es löst sich nämlich in caustischen Alkalien, und auch in kohlensauren Alkalien, ferner in Baryt- und Kalkwasser auf, und in diesen Lösungen ist eine

Verbindung des Bleioxyds mit den basischen Oxyden anzunehmen, in welcher das Bleioxyd den elektronegativen Bestandtheil bildet.

Die Verbindung des Bleioxyds mit Calciumoxyd findet sich im Mineralreiche in einem Plumbocalcit genannten Mineral. Man erhält sie künstlich in kleinen nadelförmigen Krystallen durch Verdunstung der Auflösung des Bleioxyds in Kalkwasser.

Bleioxydkalk.

Der Bleioxydkalk schmeckt ätzend, ist in Wasser ziemlich schwer auflöslich, und seine Auflösung färbt Wolle, Nägel und Haare schwarz, indem der in diesen thierischen Geweben enthaltene Schwefel mit dem Blei sich zu schwarzem Schwefelblei verbindet. Aus diesem Grunde wird auch die Auflösung des Bleioxyds in Kalkwasser zuweilen als Cosmeticum zum Schwarzfärben der Haare angewendet.

Bleisesquioxyd: Pb_2O_3.

Bleisesquioxyd.

Dasselbe stellt ein rothgelbes, zartes, nicht krystallinisches Pulver dar, welches beim Glühen in Bleioxyd und Sauerstoff zerfällt. Auch bei Behandlung mit Säuren zerfällt es meist schon ohne Erwärmung in ein Bleioxydsalz der angewandten Säure und in Bleisuperoxyd.

Man erhält es beim Vermischen einer Auflösung des Bleioxyds in Kali mit unterchlorigsaurem Natron.

Bleisuperoxyd: PbO_2.

Bleisuperoxyd

Das Bleisuperoxyd findet sich im Mineralreiche als Schwerbleierz in rhomboëdrischen Krystallen oder derb von eisenschwarzer Farbe. Auf künstlichem Wege dargestellt, ist es ein amorphes, schweres, dunkelbraunes Pulver, oder eine compacte, braunschwarze Masse.

Das Bleisuperoxyd zersetzt sich beim Erwärmen sehr leicht, indem es die Hälfte seines Sauerstoffs verliert, der gasförmig entweicht, während Bleioxyd zurückbleibt. Durch gewisse organische Substanzen, durch Schwefel und schweflige Säure, wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Reibt man Schwefel damit zusammen, so entzündet er sich; mit schwefliger Säure wird es glühend, indem es sich dabei in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt (vgl. S. 160). Ueberhaupt tritt es an diejenigen Säuren, welche fähig sind, sich höher zu oxydiren, Sauerstoff ab, und gibt mit der nun neu gebildeten Säure ein Bleioxydsalz. Es ist demnach ein sehr kräftiges Oxydationsmittel, welches namentlich in der organischen Chemie als solches eine vielfache Anwendung findet. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in Sauerstoffgas und schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, durch Salzsäure in Chlorblei, Wasser und Chlorgas.

Ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel.

Auch durch das Licht erleidet es allmählich eine partielle Zersetzung in Mennige und Sauerstoffgas.

Mit mehreren basischen Oxyden geht es Verbindungen ein, die durch

Digitized by Google

Glühen von Bleisuperoxyd mit den betreffenden Salzbasen dargestellt werden können, und in welchen es den elektronegativen Bestandtheil bildet. Man hat es daher wohl auch Bleisäure genannt. Am einfachsten erhält man das Bleisuperoxyd durch Behandeln von Mennige mit Salpetersäure, wobei sich salpetersaures Bleisuperoxyd bildet, während Bleisuperoxyd als braunes Pulver sich abscheidet. Reiner erhält man es durch Fällung einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd mittelst reinen kohlensauren Natrons und Einleiten von Chlorgas in die dünne breiige Masse, bis alles kohlensaure Bleioxyd in Bleisuperoxyd verwandelt ist. Das Chlor wirkt hierbei durch Wasserzersetzung höher oxydirend auf das Bleioxyd. — In compacten braunschwarzen Massen gewinnt man das Bleisuperoxyd, indem man durch eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd den elektrischen Strom leitet, wobei es sich am positiven Pole abscheidet.

wird wegen seiner Eigenschaft, sich mit Basen zu verbinden, auch Bleisäure genannt.

Verbindungen des Bleies mit Salzbildnern. Haloidsalze des Bleies.

Chlorblei: PbCl.

Das Chlorblei findet sich in der Natur als Cotunnit, ein am Krater des Vesuvs vorkommendes Mineral. Das künstlich dargestellte Chlorblei bildet kleine weisse, glänzende, sechsseitige Nadeln und Blättchen, die noch unter der Glühhitze schmelzen und beim Erkalten zu einer weissen hornartigen Masse erstarren. Das Chlorblei ist in Wasser, wenngleich ziemlich schwierig, löslich. Am leichtesten erhält man das Chlorblei durch Behandlung von Bleioxyd mit Chlorwasserstoffsäure, oder auch wohl durch Vermischen der Lösung eines Bleioxydsalzes mit Chlornatriumlösung oder Chlorwasserstoffsäure, wobei sich das Chlorblei als dicker weisser krystallinischer Niederschlag absetzt.

Bleioxyd Chlorblei.

Das Chlorblei verbindet sich mit Bleioxyd. Eine solche Verbindung, nach der Formel PbCl, 2 PbO zusammengesetzt, ist das unter dem Namen Mandipit bekannte und bei Churchill in Somersetshire vorkommende Mineral; die unter dem Namen Casselergelb bekannte Malerfarbe, die man durch Glühen von Salmiak mit Mennige erhält, entspricht der Formel: PbCl, 7 PbO; eine Verbindung: PbCl, PbO erhält man durch Vermischen einer warmen Lösung von Chlorblei mit Kalkwasser.

Jodblei: PbJ.

Jodblei.

Das Jodblei stellt ein schön gelbes, schweres Pulver dar, welches beim Erwärmen unter Entwickelung von Jod schmilzt und in starker Glühhitze sich verflüchtigt. In kaltem Wasser kaum löslich, löst es sich in kochendem auf und fällt beim Erkalten der Lösung in prachtvollen goldgelben und goldglänzender Krystallblättchen heraus.

Auch das Jodblei kann sich mit Bleioxyd verbinden. Man erhält das Jodblei durch Fällung eines löslichen Bleioxydsalzes mit Jodkalium.

Das Bromblei: PbBr,

verhält sich dem Chlorblei sehr ähnlich.

Verbindungen des Bleies mit Schwefel und Selen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich das Blei mit Schwefel in mehreren Verhältnissen vereinigen lässt, genau gekannt ist aber nur das

Einfach-Schwefelblei: PbS.

Schwefelblei.

Diese Verbindung stellt das am häufigsten vorkommende Bleierz: den Bleiglanz, dar, der entweder derbe metallglänzende Massen oder sehr schöne, wohlausgebildete Krystalle des tesseralen Systems von bleigrauer Farbe bildet. Künstlich erhält man das Einfach-Schwefelblei in einer dem Bleiglanz sehr ähnlichen Modification durch Zusammenschmelzen von Blei mit Schwefel, auch wohl durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff als braunschwarzes Pulver.

Das Schwefelblei schmilzt in der Rothgluth, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist in noch stärkerer Hitze etwas flüchtig. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich grossentheils in Bleioxyd und schwefelsaures Bleioxyd, es kann sich dabei aber auch metallisches Blei bilden, da unzersetztes Schwefelbei durch das gebildete Bleioxyd, oder auch wohl das schwefelsaure Bleioxyd in metallisches Blei und schweflige Säure umgesetzt wird: ($PbS + 2\,PbO = 3\,Pb + SO_2$). Man benutzt diese Umsetzungen im Bleihüttenbetrieb. Durch concentrirte Salpetersäure wird das Schwefelblei zu schwefelsaurem Bleioxyd oxydirt, durch Salzsäure in Chlorblei und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Schwefelblei bildet sich stets, wenn Bleisalze in schwefelwasserstoffhaltiger Luft stehen und sie werden dadurch oberflächlich geschwärzt. Aus diesem Grunde sind Bleisalze das empfindlichste Reagens auf Schwefelwasserstoff.

Selenblei: PbSe.

Selenblei.

Das Selenblei findet sich als Mineral, welches Selenblei oder auch wohl Kobaltbleierz genannt wird, in dem körnigen Bleiglanz sehr ähnlichen bleigrauen Massen und nur selten deutlich erkennbaren Krystallen des tesseralen Systems. Enthält zuweilen etwas Kobalt beigemengt. Namentlich bei Clausthal im Harze vorkommend. In kalter Salpeter-

Digitized by Google

säure ist das Mineral unter Abscheidung von rothem Selen und Bildung von salpetersaurem Bleioxyd löslich.

Legirungen des Bleies.

Das Blei vereinigt sich beim Schmelzen mit mehreren Metallen zu Legirungen, von denen einige technische Anwendungen finden. Legirungen des Bleies.

So ist die Masse der Buchdruckerlettern eine Legirung von Blei mit Antimon, das verarbeitete Zinn unserer Zinngeschirre eine Legirung von Blei und Zinn, auch das Schnellloth und gewöhnliche Loth der Metallarbeiter sind Legirungen von Blei und Zinn. Alle diese Legirungen haben einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, wie der ihrer Bestandtheile ist.

Wismuth.

Symb. Bi. Aeq. 208. Specif. Gewicht 9,9.

Das Wismuth ist weiss mit einem Stich ins Röthliche, von ausgezeichnetem Metallglanz und grossblättrig-krystallinischem Gefüge; es kann auf einem ähnlichen Wege wie der Schwefel (durch Schmelzen und allmähliches Erstarrenlassen) in wohlausgebildeten prächtigen Krystallen des rhomboëdrischen Systems erhalten werden. In dieser Beziehung macht das Wismuth von den meisten übrigen Metallen, die im tesseralen Systeme krystallisiren, eine Ausnahme. Das Wismuth besitzt eine geringe Härte, ist aber spröde und lässt sich deshalb leicht pulvern. Es schmilzt leicht, schon bei 264° C., und ist in der Weissglühhitze flüchtig. Eigenschaften.

An trockener Luft verändert sich das Wismuth nicht, und auch an feuchter oxydirt es sich nur oberflächlich. Wird es an der Luft stark erhitzt, so verbrennt es mit schwacher, bläulich weisser Flamme, während sich Wismuthoxyd in Gestalt eines gelben Rauches erhebt. Das Wismuth zersetzt das Wasser erst in der Weissglühhitze. Von concentrirter Salpetersäure wird es aufgelöst, von Salzsäure nicht angegriffen. Im Chlorgase verbrennt es mit grossem Glanze zu Chlorwismuth.

Vorkommen. Das Wismuth gehört zu den selteneren Metallen, und findet sich meist gediegen auf Gängen im älteren Gebirge. Auch in Verbindung mit Schwefel als Schwefelwismuth kommt es vor, seltener als Oxyd. Vorkommen.

Gewinnung. Die Gewinnung des Wismuths ist eine vom chemischen Standpunkte sehr einfache Operation und besteht im Ausschmelzen (Aussaigern) des gediegenen Wismuths aus dem Gestein oder der Gangart. Das so erhaltene Wismuth ist aber nie chemisch rein, sondern enthält mehrere fremde Metalle, wie Eisen, Nickel, Arsen u. a., beige- Gewinnung.

mengt. Durch Erhitzen des käuflichen unreinen Wismuths mit Salpeter in einem Tiegel wird es gereinigt, indem dadurch die fremden Metalle, die leichter oxydirbar sind wie das Wismuth, durch den Sauerstoff des Salpeters oxydirt werden, wobei freilich immer auch ein Theil des Wismuths mit oxydirt wird. Das übrige Wismuth, welches sich auf dem Boden des Tiegels geschmolzen ansammelt, ist aber dann vollkommen rein.

Geschichtliches. Geschichtliches. Das Wismuth ist seit dem funfzehnten Jahrhundert bekannt, wurde aber erst 1739 von Pott näher studirt.

Verbindungen des Wismuths mit Sauerstoff.

Es sind drei Oxyde des Wismuths bekannt:

		Wismuth		Sauerstoff
BiO_2	= Wismuthoxydul . . .	208	:	16
BiO_3	= Wismuthoxyd	208	:	24
BiO_5	= Wismuthsäure	208	:	40

Wismuthoxydul: BiO_2.

Wismuthoxydul. Grauschwarzes Pulver, ausgezeichnet durch grosse Neigung, sich höher zu oxydiren, namentlich beim Erhitzen an der Luft. Mit Säuren zerfällt es in Metall und Oxyd. Man erhält das Wismuthoxydul auf verschiedene Weise; am besten, indem man ein Gemisch einer Lösung von Wismuthchlorid und Zinnchlorür in überschüssige Kalilauge giesst.

Wismuthoxyd: BiO_3.

Wismuthoxyd. Das Wismuthoxyd findet sich im Mineralreiche als Wismuthocker oder Wismuthblüthe in derben, erdigen Massen von gelber Farbe, gewöhnlich das gediegene Wismuth begleitend.

Künstlich dargestellt ist es ein schweres gelbes schmelzbares Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend rothgelb wird und in der Glühhitze zu einem braungelben Glase schmilzt. Das geschmolzene Wismuthoxyd besitzt ein bedeutendes Lösungsvermögen für andere Metalloxyde; so löst es auch, ähnlich dem Bleioxyde, die Masse der Schmelztiegel auf. Durch Kohle und Wasserstoff wird es in höherer Temperatur leicht zu Metall reducirt. Das Wismuthoxyd ist eine schwache Salzbase und bildet mit Säuren die Wismuthoxydsalze.

Man erhält es durch längeres Schmelzen des Metalls an der Luft, oder durch Glühen des basisch-salpetersauren Wismuthoxyds.

Wismuthoxydhydrat. Das Wismuthoxydhydrat fällt beim Vermischen der wässrigen Lösung von Wismuthoxydsalzen mit einem caustischen Alkali in Gestalt eines weissen flockigen Niederschlags heraus, der beim Trocknen sich in

Digitized by Google

ein weisses Pulver verwandelt. In überschüssigem Alkali ist der Niederschlag nicht löslich, wodurch er sich von unter ähnlichen Bedingungen gefälltem Bleioxydhydrat wesentlich unterscheidet.

Verbindungen des Wismuthoxyds mit Säuren. Wismuthoxydsalze.

Wismuthoxydsalze.

Die Wismuthoxydsalze sind meist farblos, haben ein bedeutendes specifisches Gewicht und werden beim Glühen leicht zersetzt, wenn die Säure flüchtig ist. Einige davon sind krystallisirbar, und die in Wasser löslichen röthen in ihrer wässrigen Lösung Lackmus. Durch Wasser werden die meisten in ganz charakteristischer Weise zersetzt; es scheidet sich Wismuthoxyd mit einem geringen Theil der vorhandenen Säure als unlösliches basisches Salz ab, während der grösste Theil der Säure mit dem noch übrigen Wismuthoxyd als saures Salz gelöst bleibt. Durch Zink wird aus den Auflösungen der Wismuthsalze metallisches Wismuth gefällt. Von den ihnen im Uebrigen sehr ähnlichen Bleisalzen unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten zu Wasser, durch die Unlöslichkeit des durch Alkalien gefällten Hydrats in überschüssigem Kali, durch die Löslichkeit des durch chromsaures Kali erzeugten Niederschlags in verdünnter Salpetersäure, endlich dadurch, dass sie bei der Reduction auf Kohle vor dem Löthrohr ein sprödes Metallkorn geben.

Die Wismuthoxydsalze sind ziemlich heftige Gifte.

Die Wismuthoxydsalze sind giftig.

Die meisten Wismuthsalze erhält man durch Behandlung des Wismuthoxyds mit den betreffenden Säuren, einige auch durch Behandlung des Metalls mit einer oxydirenden Säure.

Im Mineralreiche kommen von den Wismuthsalzen das kohlensaure als Bismuthit, und kieselsaures Wismuthoxyd als Wismuthblende vor.

Eine besondere Erwähnung verdient:

Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd: $BiO_3, 3NO_5 + 9aq.$

Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd.

Grosse wasserhelle, farblose Krystalle, die sich in mit ein paar Tropfen Salpetersäure angesäuertem Wasser ohne Zersetzung auflösen. Beim Erhitzen wird das Salz unter Entweichen von Salpetersäure zersetzt.

Man erhält dieses Salz durch Auflösen von Wismuth in Salpetersäure und Abdampfen.

Basisch salpetersaures Wismuthoxyd: $BiO_3, NO_5 + aq.$

Magisterium Bismuthi, Schminkweiss.

Basisch salpetersaures Wismuthoxyd.

Wird die Auflösung des neutralen salpetersauren Wismuthoxyds in viel Wasser gegossen, so scheidet sich basisch-salpetersaures Wismuthoxyd in zarten seidenglänzenden Nadeln oder Schuppen ab. Dieses Salz löst sich nicht oder nur sehr wenig in Wasser. Es wird zur weissen Schminke und als Heilmittel angewendet.

Wismuthsäure: BiO_5.

Wismuthsäure.

Die Wismuthsäure ist ein in Wasser unlösliches, braunrothes schweres Pulver, welches beim Erhitzen unter Sauerstoffentwickelung sich in Wismuthoxyd verwandelt. Auch durch concentrirte Säuren wird die Wismuthsäure zersetzt und unter Entwickelung von Sauerstoff in ein Wismuthsalz verwandelt. Mit Salzsäure entwickelt sie Chlor.

Man erhält die Wismuthsäure, indem man in concentrirte Kalilauge, in der sich Wismuthoxydhydrat suspendirt befindet, Chlorgas einleitet. Die niederfallende Wismuthsäure wird durch verdünnte Salpetersäure in der Kälte von Kali und Wismuthoxyd befreit.

Wismuthsaure Salze.

Die wismuthsauren Salze sind noch sehr wenig gekannt. Nur die wismuthsauren Alkalien sind in Wasser mit rother Farbe löslich. Mit Wismuthoxyd vereinigt sich die Wismuthsäure in mehreren Verhältnissen. Eine dieser Verbindungen: BiO_3, BiO_5, hat man früher für ein eigenthümliches Oxyd, für Wismuthsuperoxyd, BiO_4, gehalten.

Verbindungen des Wismuths mit Salzbildnern.
Haloidsalze des Wismuths.

Haloidsalze des Wismuths.

Es sind Verbindungen des Wismuths mit Chlor, Brom, Jod und Fluor bekannt, von welchen nur die mit Chlor besonders erwähnt werden sollen.

Es sind zwei Verbindungen des Wismuths mit Chlor bekannt, die dem Oxydul und Oxyd proportional zusammengesetzt sind. Nämlich:

$BiCl_2$ = Wismuthchlorür,
$BiCl_3$ = Wismuthchlorid.

Wismuthchlorür.

Das Wismuthchlorür ist eine schwarze, geflossene, mattglänzende Masse, die von Mineralsäuren in Chlorid und Wismuthmetall zersetzt wird. Dieselbe Zersetzung erleidet es bei starkem Erhitzen.

Wismuthchlorid.

Wismuthchlorid erhält man durch Verbrennen von Wismuth in Chlorgas in Gestalt einer grauweissen, körnigen, leicht schmelzbaren und sublimirbaren Masse. Aus der Luft zieht sie Wasser an und verwandelt sich in wasserhaltiges, mit zwei Aequivalenten Krystallwasser krystallisirendes Wismuthchlorid: $BiCl_3 + 2$ aq. In dieser Form erhält man es auch durch Auflösen des Metalls in Königswasser und Abdampfen der Lösung.

Die Auflösung des Wismuthchlorids erleidet durch Wasser eine ähnliche Zersetzung, wie die Wismuthoxydsalze. Der dabei sich ausscheidende Niederschlag ist eine Verbindung von Wismuthoxyd mit Wismuthchlorid: $BiCl_3$, 2 BiO_3, sogenanntes Wismuthoxychlorid.

Verbindungen des Wismuths mit Schwefel und Tellur.

Schwefelwismuth: BiS_3.

Schwefelwismuth.

Das Schwefelwismuth findet sich natürlich als Wismuthglanz in geraden rhombischen Säulen von stahlgrauer, zuweilen auch gelblich weisser Farbe und vollkommenem Metallglanz. Durch Schmelzen von Schwefel mit Wismuth lässt es sich künstlich darstellen, amorph erhält man es durch Fällung eines löslichen Wismuthoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff als braunschwarzen Niederschlag.

Tellurwismuth: $BiTe_3$.

Tellurwismuth.

Diese Verbindung bildet ein sehr seltenes Mineral, den Tetradymit, der derbe Massen von körniger Zusammensetzung oder hexagonale, gewöhnlich tafelartige Krystalle von bleigrauer Farbe und vollkommenem Metallglanz bildet. Es findet sich hauptsächlich in Norwegen, Ungarn und Siebenbürgen, und enthält gewöhnlich noch Schwefel und Selen, zuweilen auch Silber.

Legirungen des Wismuths.

Legirungen des Wismuths.

Das Wismuth legirt sich mit sehr vielen Metallen, und ist ein Bestandtheil mehrerer technisch sehr wichtiger Legirungen. Die Legirungen des Wismuths mit Blei und Zinn sind ausserordentlich leicht schmelzbar, einzelne so leicht, dass sie schon in kochendem Wasser schmelzen. Eine solche Legirung ist das sogenannte Rose'sche leichtflüssige Metallgemisch (1 Thl. Zinn, 1 Thl. Blei, 2 Thle. Wismuth) und die aus denselben Metallen bestehende Legirung zum Löthen, das sogenannte Wismuthloth. Eine Legirung aus gleichen Theilen Wismuth, Zinn und Blei dient dazu, um Abklatsche (Clichés) von Holzschnitten zu machen. Eine Legirung von Zinn, Blei, Wismuth nnd Quecksilber dient zum Einspritzen anatomischer Präparate.

Kupfer.

Symb. Cu. Aeq. 31,7. Specif. Gewicht 8,8 — 8,9.

Eigenschaften.

Das Kupfer ist ein Metall von sehr charakteristischer Farbe, die gewöhnlich kupferroth genannt wird, aber verschiedene Nüancen zeigt. So ist die Farbe des auf galvanoplastischem Wege abgeschiedenen Kupfers anfänglich hell fleischroth, wird aber allmählich dunkler. Das Kupfer hat vollkommenen Metallglanz, ist sehr politurfähig, und bei

einem hohen Grade von Festigkeit sehr geschmeidig; es lässt sich hämmern, auswalzen und zu Drähten ausziehen, die eine sehr grosse Zähigkeit besitzen; während z. B. ein 2 Millimeter dicker Bleidraht schon bei einer Belastung von 9 Kilogrammen (18 Zollvereinspfund) reisst, reisst ein ebenso dicker Kupferdraht erst bei einer Belastung von 140 Kilogrammen. Das Kupfer gehört zu den strengflüssigen Metallen, denn es schmilzt erst bei anfangender Weissglühhitze.

An trockener Luft ziemlich beständig, oxydirt es sich an feuchter an der Oberfläche ziemlich rasch, indem es sich mit einem grünen Ueberzuge, dem sogenannten Grünspahn (basisch kohlensaurem Kupferoxyd) bedeckt. Diese Oxydation wird durch die Gegenwart saurer Dämpfe sehr beschleunigt. Wird es an der Luft zum Glühen erhitzt, so oxydirt es sich ebenfalls, und überzieht sich mit einer braunschwarzen, in Schuppen abspringenden Rinde, dem sogenannten Kupferhammerschlag, einem Gemenge von Kupferoxydul und Kupferoxyd.

Da alle Verbindungen des Kupfers sehr heftig wirkende Gifte sind, so ist es wichtig, zu wissen, dass die Oxydation des Kupfers an der Luft durch organische Säuren, durch Fette und fette Oele, durch Ammoniak, und durch verdünnte Alkalien überhaupt sehr befördert wird; auch kochsalzhaltiges Wasser greift das Kupfer rasch an. Auch Kupferlegirungen werden von den genannten Körpern in der gedachten Weise angegriffen. Die Gegenwart der atmosphärischen Luft ist aber dabei wesentlich nothwendig, und hieraus erklärt es sich, warum Milch, Bier, Wein, Fleischbrühe, Fett, Gelées und dergleichen kupferhaltig werden, und Vergiftungen veranlassen können, wenn sie in Kupfergeschirren aufbewahrt werden, während, wenn darin die Stoffe bei abgehaltener Luft gekocht werden, sie kein oder nur spurenweise Kupfer aufnehmen.

Das Kupfer zersetzt das Wasser weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei Gegenwart von Säuren, und auch in Weissglühhitze nur sehr wenig. Es ist daher in verdünnter Schwefelsäure nicht löslich; concentrirte löst es unter Entwickelung von schwefliger Säure zu schwefelsaurem Kupferoxyd, Salpetersäure zu salpetersaurem Kupferoxyd unter Entwickelung von Stickoxydgas, Chlorwasserstoffsäure, namentlich bei Gegenwart von Platin, zu Kupferchlorür unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Bei Luftzutritt ist es auch in kaustischem Ammoniak mit blauer Farbe löslich. Mit Chlor verbindet es sich ebenso auch mit Schwefel in der Hitze unter Feuererscheinung.

Vorkommen. Vorkommen. Das Kupfer findet sich in der Natur ziemlich häufig, zum Theil gediegen, zum Theil in Gestalt verschiedener Erze, die bei den einzelnen betreffenden Verbindungen besonders erwähnt werden. Das natürliche gediegene Kupfer findet sich zuweilen in wohlausgebildeten Würfeln und regulären Octaëdern krystallisirt.

Gewinnung. Gewinnung. Das Verfahren zur Gewinnung des Kupfers im Grossen ist ein verschiedenes je nach der Natur der Erze. Aus den Oxyden erhält man es durch Reduction mit Kohle, gewöhnlich mit Zu-

Digitized by Google

schlägen (Flussmitteln) in Schacht- oder Flammenöfen. Aus den Schwefelkupfer haltenden Erzen aber wird es durch einen ziemlich complicirten Process gewonnen. Im Wesentlichen beruht er darauf, dass die schwefelkupferhaltigen Erze, welche immer auch Schwefeleisen enthalten, geröstet, und dann wiederholt mit quarzhaltigen Zuschlägen geschmolzen werden, wodurch zuerst das Eisen sich oxydirt, und in Verbindung mit der Kieselsäure der Zuschläge in die Schlacke geht, während das durch das Rösten in Kupferoxyd verwandelte Schwefelkupfer wieder in letzteres verwandelt wird. Durch wiederholtes Rösten und Schmelzen mit Kohle erhält man endlich das sogenannte Schwarzkupfer, ein mit wenig Schwefelkupfer, Schwefeleisen und anderen Metallen verunreinigtes Kupfer, welches durch längeres Schmelzen vor einem Gebläse gereinigt, und als sogenanntes Rosettekupfer erhalten wird.

Chemisch reines Kupfer erhält man in compacten Massen am einfachsten durch den sogenannten galvanoplastischen Process, indem man nämlich eine Kupferoxydlösung durch einen galvanischen Strom zersetzt, wobei sich das Kupfer am negativen Pole ausscheidet. Ist der Strom sehr schwach, so kann man auf diese Weise auch Kupfer in Würfeln oder Octaëdern krystallisirt erhalten. Auf der compacten Ausscheidung des Kupfers auf diesem Wege beruht die Galvanoplastik. In Gestalt eines zarten rothen, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmenden Pulvers erhält man das Kupfer chemisch rein durch Reduction von Kupferoxyd im Wasserstoffgasstrome bei mässiger Hitze.

Geschichtliches. Das Kupfer ist schon seit dem Alterthume bekannt. Nach der Insel Cypern, woher es vorzugsweise bezogen wurde, erhielt es den Namen *Aes cyprinum*; die lateinische Bezeichnung Cuprum ist davon abgeleitet. Auch die Legirungen des Kupfers, so namentlich die Bronce, waren zum Theil schon den Alten bekannt. Geschichtliches

Die Verbindungen des Kupfers wurden zuerst von Proust näher studirt.

Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff.

Es sind drei Oxyde des Kupfers bekannt.

		Kupfer	Sauerstoff
Cu_2O	= Kupferoxydul	63,4	: 8
CuO	= Kupferoxyd	31,7	: 8
Cu_2O_3	= Kupfersäure	63,4	: 24

Nur die beiden ersten Oxyde sind näher studirt.

Kupferoxydul: Cu_2O.

Das Kupferoxydul kommt im Mineralreiche als Rothkupfererz in cochenill- bis carminrothen, zuweilen durchscheinenden Octaëdern des Kupferoxydul.

tesseralen Systems oder in derbkörnigen Massen vor, und ist eines der vorzüglichsten aber zugleich selteneren Kupfererze. Künstlich dargestellt ist das Kupferoxydul ein mehr oder weniger hell braunrothes schweres, in Wasser unlösliches Pulver, welches durch Kohle in höherer Temperatur sehr leicht zu Metall reducirt wird. Verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, oder Phosphorsäure verwandeln es in ein Oxydsalz, und sich als rothes Pulver ausscheidendes Metall. Trotz dieses Verhaltens ist das Kupferoxydul eine wenngleich schwache Salzbasis, welche sich mit einigen Säuren zu den Kupferoxydulsalzen vereinigt. Dieselben sind farblos oder roth, und verwandeln sich an der Luft sehr rasch in Oxydsalze. Alkalien scheiden daraus Kupferoxydulhydrat in Gestalt eines lehmgelben bis pomeranzengelben Pulvers ab, welches beim Trocknen an der Luft blau wird, indem es sich in Kupferoxydhydrat verwandelt. Das Kupferoxydul färbt die Glasflüsse roth, und wird daher zur Darstellung rother Gläser verwendet.

Kupferoxydulsalze.

Kupferoxydulhydrat.

Das Kupferoxydul erhält man am einfachsten durch Schmelzen von Kupferchlorür mit kohlensaurem Natron, und Auslaugen der geschmolzenen Masse, wobei das gebildete Chlornatrium sich auflöst, und das Kupferoxydul zurückbleibt. Von hellerer, schönerer ziegelrother Farbe erhält man es, wenn man Zucker in einer Auflösung von Kupfervitriol löst, hierauf kaustisches Kali im Ueberschusse zusetzt, und nun zum Sieden erhitzt. Durch die reducirende Wirkung der kalischen Zuckerlösung wird dabei dem Kupferoxyd ein Theil seines Sauerstoffs entzogen, und es wird Kupferoxydul als schön rothes Pulver ausgeschieden. Zuweilen erhält man durch dieses Verfahren Kupferoxydulhydrat.

Kupferoxyd: CuO.

Kupferoxyd.

Auch das Kupferoxyd kommt im Mineralreiche, wenngleich selten vollkommen rein, als sogenannte Kupferschwärze vor. Künstlich dargestellt ist es ein schweres sammetschwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, welches aus der Luft begierig Wasser anzieht, und erst in der stärksten Hitze schmilzt. Durch Kohle und Wasserstoffgas wird es in der Hitze ausserordentlich leicht zu Metall reducirt, wenn man daher organische Substanzen mit Kupferoxyd glüht, so verwandelt der Sauerstoff des Kupferoxyds den Kohlenstoff der organischen Substanzen in Kohlensäure, und ihren Wasserstoff in Wasser. Ist genug Kupferoxyd vorhanden, so kann auf diese Weise die organische Substanz vollkommen verbrannt, d. h. in Kohlensäure und Wasser verwandelt werden. Hierauf beruht die Anwendung des Kupferoxyds zur Analyse organischer Körper, zur sogenannten Elementaranalyse.

Das Kupferoxyd ist eine Salzbasis, und bildet mit Säuren die Kupferoxydsalze. In jenen Säuren, mit denen es lösliche Salze bildet, löst es sich ohne Schwierigkeit auf.

Man erhält das Kupferoxyd am einfachsten durch Glühen des sal-

Digitized by Google

petersauren Kupferoxyds, auch wohl durch Glühen von Kupferdrehspähnen an der Luft, oder im Sauerstoffgase.

Kupferoxydhydrat: CuO,HO, wird durch Fällen eines löslichen Kupferoxydsalzes mit Kali in Gestalt eines blaugrünen Niederschlags erhalten, der bei mässiger Wärme getrocknet ein blass blaugrünes Pulver darstellt, das als Malerfarbe Anwendung findet. Bis über 100° C. erhitzt, verliert es sein Hydratwasser, und wird zu schwarzem Oxyd. Kupferoxydhydrat.

Auch beim Erhitzen der Flüssigkeit, in der der Niederschlag von Kupferoxydhydrat suspendirt ist, geht es in schwarzes Kupferoxyd über. Das Kupferoxydhydrat löst sich sehr leicht in jenen Säuren, mit welchen das Kupferoxyd lösliche Salze bildet, auch in Ammoniak löst es sich mit sehr schön blauer Farbe auf. Das Kupferoxyd färbt die Gläser grün.

Verbindungen des Kupferoxyds mit Säuren. Kupferoxydsalze.

Die Kupferoxydsalze sind im wasserfreien Zustande meist weiss, dagegen im wasserhaltenden sehr charakteristisch blau oder grün gefärbt, und diese Färbung zeigen auch ihre Lösungen bis zu einem bedeutenden Grade der Verdünnung. Kupferoxydsalze.

Die meisten sind in Wasser löslich, ihre Lösungen röthen Lackmus, schmecken unangenehm metallisch, und sind heftig wirkende Gifte. Beim Glühen zersetzen sie sich und verlieren ihre Säure, wenn selbe flüchtig ist.

Aus ihren Auflösungen reduciren Eisen, Zink und Phosphor metallisches Kupfer. Auch durch Glühen mit Kohle werden sie zu Metall reducirt. Die Kupferoxdsalze haben besondere Neigung, mit anderen Salzen Doppelsalze zu bilden.

Mehrere Kupfersalze kommen im Mineralreiche mehr oder weniger rein vor. Auch in Pflanzenaschen und in der Asche gewisser Thiere und thierischer Organe hat man geringe Spuren von Kupfer gefunden, namentlich in der Leber, der Galle und Gallensteinen, in der Leber einiger wirbellosen Thiere, und im Blute von Limulus Cyclops. Die wichtigeren Kupferoxydsalze sind folgende:

Basisch kohlensaures Kupferoxyd: $2\,CuO, CO_2 + aq.$

Eine neutrale Verbindung des Kupferoxyds mit Kohlensäure kann nicht künstlich dargestellt werden. Das basisch kohlensaure Kupferoxyd von obiger Formel bildet ein sehr werthvolles, und von vorzüglicher Schönheit am Ural und Altai vorkommendes Mineral: den Malachit, welcher im klinorhombischen Systeme krystallisirt, aber meist faserige und derbe Massen von schön smaragdgrüner Farbe darstellt, und zu Schmuckgegenständen: Vasen, Dosen u. s. w., vielfach verarbeitet wird. Basisch kohlensaures Kupferoxyd bildet den Malachit

Auch in Sibirien findet sich der Malachit, und zwar in so grosser Menge, dass er dort als Kupfererz zur Ausbringung des Kupfers verwendet wird.

Basisch kohlensaures Kupferoxyd findet künstlich dargestellt unter dem Namen Mineralgrün als Malerfarbe Anwendung.

Künstlich erhält man das basisch kohlensaure Kupferoxyd durch Fällung eines löslichen Kupfersalzes mit kohlensaurem Kali in Gestalt eines hellblaugrünen Niederschlags, der sich beim Trocknen in ein hellgrünes Pulver verwandelt, welches als Malerfarbe unter dem Namen Mineralgrün Anwendung findet. Durch Kochen mit Wasser wird es unter Verlust seines Wassergehaltes schwarzbraun.

Man kann dieses Salz auch betrachten als eine Verbindung von neutralem kohlensaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat, wo dann seine Formel $CuO, CO_2 . CuO, HO$ geschrieben werden müsste.

Kupferlasur: $2 (CuO, CO_2) . CuO, HO$,

Eine andere basische Verbindung des Kupferoxyds mit Kohlensäure ist der Kupferlasur, ein in tief lasurblauen Krystallen des klinorhombischen Systems oder ebenso gefärbten derben Massen vorkommendes Mineral.

ist die unter dem Namen Bergblau bekannte Malerfarbe.

Die Formel dieser Verbindung ist: $2 (CuO, CO_2) . CuO, HO$; es unterscheidet sich sonach dieses Salz von dem vorigen dadurch, dass darin 2 Aeq. neutrales kohlensaures Kupferoxyd mit 1 Aeq. Kupferoxydhydrat vereinigt gedacht werden können. Es findet unter dem Namen Bergblau als Malerfarbe Anwendung.

Schwefelsaures Kupferoxyd: $CuO, SO_3 + 5$ aq.

Kupfervitriol. Blauer Vitriol.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

Dieses Salz ist von allen Kupfersalzen das wichtigste.

Das schwefelsaure Kupferoxyd stellt meist grosse, wohlausgebildete, hellblaue, durchsichtige glänzende Krystalle des klinorhomboidischen Systems dar, die 5 Aeq. Krystallwasser enthalten, und an der Luft, wobei sie weiss werden, oberflächlich verwittern. Vorsichtig erhitzt, verliert der Kupfervitriol erst 4 Aeq. Krystallwasser, dann bei stärkerem Erhitzen auch das fünfte, und ist dann in ein weisses Pulver verwandelt, welches aber an der Luft, indem es daraus allmählich Wasser aufnimmt, wieder blau wird. Auch in wasserhaltigem Weingeist wird es blau, und es beruht hierauf eine Methode, den Weingeist auf einen etwaigen Wassergehalt zu prüfen.

Beim starken Glühen wird der Kupfervitriol vollständig zersetzt, es entweicht schweflige Säure und Sauerstoff, und Kupferoxyd bleibt zurück. Der Kupfervitriol ist in Wasser leicht und mit blauer Farbe löslich.

Geringe Mengen von schwefelsaurem Kupferoxyd finden sich in der Natur als secundäres Erzeugniss entstanden, durch Oxydation von Kupferkiesen, namentlich in alten Grubenbauten. Wegen der vielfachen Anwendung des Salzes in der Technik, der Medicin u. s. w. aber wird es im Grossen fabrikmässig dargestellt. Die dabei in Anwendung kommenden Methoden sind verschieden. In Gruben, welche schwefelkupferhaltige Erze führen, bildet sich durch Oxydation der letzteren an der Luft

Digitized by Google

schwefelsaures Kupferoxyd, welches von dem Grubenwasser aufgelöst wird. Solches mit Kupfervitriol mehr oder weniger gesättigtes Wasser führt den Namen Caementwasser, und wird zum Theil dazu verwendet metallisches Kupfer dadurch zu gewinnen, dass man in dieses Wasser altes Eisen legt, wodurch das Kupfer als sogenanntes Caementkupfer ausgeschieden wird. Ein Theil des Caementwassers aber wird durch Abdampfen und Krystallisirenlassen auf Kupfervitriol verarbeitet.

Caementwasser und Caementkupfer.

Nach einer anderen Methode gewinnt man den Kupfervitriol durch Rösten der schwefelkupferhaltigen Erze, wobei sie zu schwefelsaurem Kupferoxyd oxydirt werden, Auslaugen der gerösteten Erze und Krystallisirenlassen. Auch durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Kupferblech bei Gegenwart von Luft wird Kupfervitriol dargestellt. Da alle Schwefelkupfer haltenden Erze Schwefeleisen enthalten, so ist der fabrikmässig dargestellte und in den Handel kommende Kupfervitriol stets eisenhaltig. Der gelbe Absatz, der sich in Lösungen des käuflichen Kupfervitriols bildet, ist basisch schwefelsaures Eisenoxyd. Reines schwefelsaures Kupferoxyd erhält man im Kleinen durch Auflösen von chemisch reinem Kupfer in Schwefelsäure und Krystallisation.

Unter dem Namen gemischter Vitriol oder Adlervitriol kommt ein Vitriol in den Handel, der ein Gemenge von Kupfervitriol und Eisenvitriol (bis zu 80 Proc. des letzteren) ist.

Gemischter Vitriol.

Auch als Nebenproduct bei anderen Processen wird das schwefelsaure Kupferoxyd häufig gewonnen, so bei dem Affinirungsprocess: einer in den Münzwerkstätten üblichen Scheidung des Silbers vom Golde.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Cuprum ammoniacale. Kupfersalmiak.

Löst man neutrales schwefelsaures Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak auf, so erhält man eine tief lasurblau gefärbte Lösung, aus der beim Vermischen derselben mit Weingeist allmählich dunkelblaue säulenförmige Krystalle herausfallen, deren Formel sie als eine Verbindung von 1 Aeq. schwefelsaurem Kupferoxyd mit 2 Aeq. Ammoniak erscheinen lässt. Ihre Formel ist nämlich: $CuO, SO_3 . 2 NH_3 + aq.$

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Basisch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Wenn man eine Auflösung von Kupfervitriol mit so viel Kali versetzt, dass der entstehende Niederschlag sich nicht weiter vermehrt, die Flüssigkeit aber noch nicht alkalisch reagirt, so erhält man basisch schwefelsaures Kupferoxyd als blau grünen Niederschlag, der getrocknet ein apfelgrünes Pulver darstellt, und nach der Formel: $8 CuO, SO_3 + 12 aq.$ zusammengesetzt ist. Dieses Salz in Ammoniak aufgelöst, gibt damit basisch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, und die ammoniakalische

Basisch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak

löst Pflanzenzellstoff auf.

Lösung desselben hat die merkwürdige Eigenschaft, Pflanzenzellstoff, Baumwolle, Papier, Leinwand, zu einer schleimigen blauen Flüssigkeit zu lösen.

Salpetersaures Kupferoxyd: $CuO, NO_5 + 5$ aq.

Salpetersaures Kupferoxyd.

Bildet blaue säulenförmige, an der Luft sehr zerfliessliche Krystalle. In Wasser mit blauer Farbe löslich. Verliert beim Erhitzen die Salpetersäure vollständig, und lässt Kupferoxyd zurück.

Wird durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation gewonnen.

Phosphorsaures Kupferoxyd.

Phosphorsaures Kupferoxyd.

Die Phosphorsäure verbindet sich mit Kupferoxyd in mehreren Verhältnissen. Einige dieser Verbindungen kommen im Mineralreiche krystallisirt vor. So der

Libethenit	$4\,CuO, \quad PO_5 + 2$ aq.
Phosphorocalcit	$5\,CuO, \quad PO_5 + 5$ aq.
Trombolith	$3\,CuO, \; 2\,PO_5 + 6$ aq.

Der Olivenit ist eine Verbindung von phosphorsaurem Kupferoxyd mit arsensaurem Kupferoxyd.

Durch Fällung eines löslichen Kupferoxydsalzes mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron erhält man das phosphorsaure Kupferoxyd als blaugrünes Pulver.

Kieselsaures Kupferoxyd

Kieselsaures Kupferoxyd.

bildet den Dioptas oder Kupfersmaragd, ein sehr seltenes, in Sibirien vorkommendes, in smaragdgrünen Rhomboëdern krystallisirtes Mineral, welches nach der Formel $3\,CuO, \; 2\,SiO_3 + 3$ aq. zusammengesetzt ist, und den Kiesel-Malachit: $3\,CuO, 2SiO_3 + 6$ aq., ein derbes Mineral.

Verbindungen des Kupfers mit Salzbildnern. Haloidsalze des Kupfers.

Kupfer und Chlor.

Mit Chlor verbindet sich das Kupfer in zwei Verhältnissen, nämlich:

	Kupfer		Chlor
$Cu_2\,Cl$ = Kupferchlorür	63,4	:	35,5
$Cu\;Cl$ = Kupferchlorid	31,7	:	35,5

Kupferchlorür: Cu_2Cl.

Kupferchlorür.

Dasselbe stellt ein weisses Krystallpulver dar, welches sich im Sonnenlichte schmutzig violett färbt, oder aus Salzsäure krystallisirt, weisse wohlausgebildete Tetraëder. Etwas unter der Glühhitze schmilzt es, und gesteht beim Erkalten zu einer bräunlich gelben Masse. Noch stärker erhitzt, verflüchtigt es sich. In Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in concentrirter Salzsäure. An der Luft wird es allmählich grün und feucht. Verbindet sich mit Kupferoxyd.

Das Kupferchlorür kann auf verschiedene Weise erhalten werden, durch Glühen von Kupferdraht in Chlorgas, durch Reduction einer Kupferchloridlösung mittelst metallischen Kupfers oder Zinnchlorür, endlich durch Sättigen der gemischten Auflösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und Chlornatrium mit schwefliger Säure.

Kupferchlorid: CuCl.

Kupferchlorid.

Im wasserfreien Zustande ist das Kupferchlorid eine braungelbe, schmelzbare, ätzend metallisch schmeckende Masse, welche sich beim Glühen unter Entweichen von Chlor in Kupferchlorür verwandelt. An der Luft wird es, indem es Wasser anzieht, grün, und zerfliesst zu einer grünen Flüssigkeit. Es ist in Wasser leicht mit grüner Farbe löslich, und krystallisirt beim Verdampfen der wässrigen Lösung in langen rechtwinkligen vierseitigen Säulen mit 2 Aeq. Krystallwasser: (CuCl + 2 aq.). Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Wasser und werden braun. Das Kupferchlorid löst sich auch in Weingeist und Aether. Am einfachsten erhält man das Kupferchlorid durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure, oder von Kupfer in Königswasser.

Mit Kupferoxyd verbindet sich das Kupferchlorid in mehreren Verhältnissen. Eine dieser Verbindungen, zusammengesetzt nach der Formel CuCl, 3 CuO + 4 aq., ist der Atakamit, ein namentlich in Chili und Peru vorkommendes seltenes Kupfererz, welches rhombische Krystalle von smaragdgrüner Farbe, zuweilen von ausserordentlicher Schönheit, bildet. Auch künstlich wird es dargestellt durch Befeuchten von der Luft dargebotenem Kupferblech mit wässriger Salzsäure oder Salmiaklösung, und als die unter dem Namen Braunschweiger Grün bekannte Malerfarbe in den Handel gebracht.

Atakamit: CuCl, 3 CuO + 4 aq.

Braunschweiger Grün.

Kupfer und Jod.

Es ist nur eine Verbindung des Kupfers mit Jod bekannt, das

Kupferjodür: Cu_2J.

Kupferjodür.

Dasselbe stellt ein bräunlich weisses Pulver dar, welches in der Hitze zu einer braunen Masse schmilzt.

Am einfachsten erhält man diese Verbindung, indem man ein lösliches Kupferoxydsalz mit schwefliger Säure vermischt, und unter Erhitzen eine Auflösung von Jodkalium zusetzt:

$$2\,(CuO, SO_3) + KJ + SO_2 = Cu_2J + KO, SO_3 + 2\,SO_3.$$

Die Verbindungen des Kupfers mit Brom sind denen des Kupfers mit Chlor analog.

Verbindungen des Kupfers mit Schwefel.

Es sind zwei Verbindungen des Kupfers mit Schwefel bekannt, nämlich:

Cu_2S . . . . Halb-Schwefelkupfer,
$Cu\,S$ . . . . Einfach-Schwefelkupfer.

Halb-Schwefelkupfer: Cu_2S. Kupferglanz.

Das Halb-Schwefelkupfer findet sich in der Natur als Kupferglanz in blauschwarzen, metallglänzenden Krystallen des rhombischen Systems. Künstlich erhält man diese Verbindung durch Verbrennen von Kupfer in Schwefeldampf. Verbindungen des Halb-Schwefelkupfers mit Anderthalb-Schwefeleisen sind der Kupferkies, ein in messinggelben Tetraëdern krystallisirendes, oder auch wohl derbes, sehr häufig vorkommendes Mineral von der Formel: Cu_2S, Fe_2S_3, und das Buntkupfererz, welches kupferrothe bis tombackgelbe, zuweilen bunt angelaufene Krystalle des regulären Systems bildet, und nach der Formel $3\,Cu_2S, Fe_2S_3$ zusammengesetzt ist.

Kupferkies und Buntkupfererz.

Einfach-Schwefelkupfer: CuS. Kupferindig.

Das Einfach-Schwefelkupfer findet sich ebenfalls im Mineralreiche als Kupferindig, in indigo- bis schwarzblauen Krystallen des hexagonalen Systems. Künstlich als schwarzen Niederschlag erhält man es durch Fällen einer Kupferoxydlösung mit Schwefelwasserstoff. Dieser Niederschlag oxydirt sich an der Luft sehr rasch, beim Erhitzen geht er in Halb-Schwefelkupfer über.

Verbindungen des Kupfers mit Phosphor.

Phosphorkupfer.

Mit Phosphor scheint sich das Kupfer in mehreren Verhältnissen verbinden zu können. Diese Verbindungen entstehen theils durch unmittelbare Vereinigung, theils durch Zusammenschmelzen von Kupfer, Knochenkohle, Sand und Kohle, theils endlich durch Kochen von Phosphor mit Kupfervitriollösung. Eine dieser Verbindungen, auf ersterem Wege dargestellt, ist eine spröde, metallglänzende, bleigraue Masse, eine andere,

Digitized by Google

durch Kochen von reinem Phosphor mit Kupfervitriollösung, und Behandlung des grauschwarzen Niederschlags mit einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von doppelt chromsaurem Kali erhalten, ist nach der Formel Cu_3P zusammengesetzt, und erscheint als ein grauschwarzes Pulver. Mit Salzsäure gekocht, entwickelt es nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, mit Cyankalium gemischt und mit Wasser benetzt, liefert es selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, welche Zersetzung man zu einer gefahrlosen und leicht ausführbaren Darstellung dieses Gases benutzen kann.

Legirungen des Kupfers.

Wichtigere Legirungen des Kupfers.

Das Kupfer legirt sich mit den meisten Metallen, und viele dieser Legirungen finden technische Anwendung, ja die meisten gebräuchlichen Legirungen sind Kupferlegirungen.

Die wichtigsten Kupferlegirungen sind folgende:

Messing, . . .	bestehend aus	Kupfer und Zink,
Kanonenmetall, .	„ „	Kupfer und Zinn,
Glockenmetall, .	„ „	ebenso, jedoch doppelt so viel Zinn,
Spiegelmetall, .	„ „	desgleichen,
Gongons, . . .	„ „	desgleichen,
Medaillenbronce,	„ „	desgleichen,
Mannheimer Gold,	„ „	Kupfer, Zinn und Zink,
Bronce zu Statuen,	„ „	desgleichen,
Argentan, . . .	„ „	Kupfer, Zink und Nickel,
Britanniametall .	„ „	Kupfer, Zinn und Antimon, (zuweilen auch noch Zink enthaltend),

ferner verschiedene gold- und silberhaltige Legirungen, zu welch letzteren unsere Silbermünzen und das verarbeitete Silber überhaupt gehören.

U r a n.

Symb. U. Aeq. 60. Specif. Gewicht 18,4?

Eigenschaften.

Das Uran ist ein sehr hartes, aber etwas schmiedebares Metall von der Farbe und dem Glanze des Nickels oder Eisens, und läuft an der Luft gelblich an. Im fein vertheilten Zustande stellt es ein schwarzes Pulver dar. In der Weissgluth schmilzt es, an der Luft zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit grossem Glanze zu Oxyd.

Das Uran gehört zu den seltensten Metallen, gediegen findet es sich in der Natur gar nicht, und auch seine Verbindungen sind sehr selten.

Man erhält das Uran durch Zersetzung des Uranchlorürs mittelst Natrium oder Aluminium.

Verbindungen des Urans.

Die Verbindungen des Urans sind noch unvollkommen studirt. Seine Sauerstoffverbindungen sind:

$$UO = \text{Uranoxydul},$$
$$U_2O_3 = \text{Uranoxyd}.$$

Uranoxydul und Uranoxydulsalze.

Das Uranoxydul ist ein eisengraues, oder auch wohl rothbraunes krystallinisches Pulver, welches eine Salzbasis darstellt, die sich mit Säuren zu den Uranoxydulsalzen verbindet. Man erhält sie durch Auflösen des Urans in den betreffenden Säuren. Die Uranoxydulsalze sind grün oder grünweiss gefärbt, ihre Auflösungen sind grün, und verwandeln sich an der Luft in Oxydsalze. Alkalien fällen daraus braunes Uranoxydulhydrat. Schwefelammonium erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefeluran.

Das Uranoxydul färbt Glasflüsse schwarz, und wird daher als schwarze Farbe in der Porzellanmalerei gebraucht.

Uranoxyd und Uranoxydsalze.

Das Uranoxyd ist im isolirten Zustande wenig gekannt, sein Hydrat, welches in der Natur als Uranocker vorkommt, ist ein sehr schön gelbes Pulver, welches beim Erhitzen zuerst sein Wasser verliert, und hierauf unter Sauerstoffverlust in grünes Uranoxyduloxyd übergeht. Das Uranoxyd verbindet sich mit Säuren und mit Basen, mit ersteren bildet es die Uranoxydsalze. Dieselben sind schön gelb gefärbt, meist in Wasser löslich, und werden durch reducirende Agentien in Uranoxydulsalze verwandelt. Alkalien fällen daraus Uranoxydhydrat, welches in kohlensaurem Ammoniak löslich ist. Von den Uranoxydsalzen kommen einige in der Natur vor, so enthält der Uranit phosphorsaures, der Uranvitriol basisch schwefelsaures Uranoxyd. Die Verbindungen des Uranoxyds mit Basen werden auch wohl uransaure Salze genannt.

Unreines Uranoxyd wird als Urangelb in den Handel gebracht, und wegen seiner Eigenschaft, Glasflüsse gelb zu färben, in der Glasfabrikation angewendet.

Uranoxydul-Oxyd bildet die Pechblende.

Uranoxydul-Oxyd: U_3O_4, eine Verbindung der beiden vorhergehenden Oxyde, sonach rationell UO, U_2O_3, ist die in der Natnr noch am häufigsten vorkommende Uranverbindung, sie bildet das unter dem Namen Uranpecherz oder Pechblende bekannte Mineral: derbe, graulich- bis pechschwarze Massen von metallähnlichem Glanze. Von Salpetersäure wird es leicht zu salpetersaurem Uranoxyd aufgelöst.

Von den übrigen Verbindungen des Urans ist das Uranchlorür: UCl, zu erwähnen. Man erhält dasselbe durch Glühen eines Gemenges von Uranoxydul oder Uranoxyd mit Kohle im Chlorgasstrome. Es stellt dann glänzende, dunkelgrüne, octaëdrische Krystalle dar, die in der

Digitized by Google

Glühhitze sich verflüchtigen, und in Wasser mit grüner Farbe löslich sind. Beim Kochen der Lösung wird es in Uranoxydul und Salzsäure zersetzt. Es dient zur Isolirung des Urans.

Das Uran wurde 1789 von Klaproth als eigenthümliches Metall erkannt, im metallischen Zustande wurde es aber erst 1841 von Péligot dargestellt; im compacten Zustande erhielt er es 1856.

II. Edle Metalle.

Quecksilber, Hg. Silber, Ag. Platin, Pt. Palladium, Pd. Iridium, Ir. Ruthenium, Ru. Rhodium, R. Osmium, Os. Gold, Au.

Allgemeiner Charakter. Die edlen Metalle sind vor Allem durch ihr seltenes Vorkommen und ihre geringen Affinitäten zum Sauerstoff ausgezeichnet. Die meisten zeigen einen hohen Grad von Metallglanz und Politurfähigkeit, sie sind sehr strengflüssig, erst in den höchsten Hitzegraden etwas flüchtig, wenigstens zehnmal schwerer wie Wasser, einige davon aber zu den schwersten bekannten Körpern zählend, und die meisten schmiedebar und von grosser Zähigkeit. Sie verändern sich an der Luft nicht, auch beim Erhitzen nur wenig oder gar nicht, und haben überhaupt eine geringe Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden. Sie zersetzen daher auch das Wasser weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säuren. Allgemeiner Charakter.

Ihre Oxyde sind entweder schwache Basen oder auch wohl Säuren, sie sind in Wasser unlöslich, und verlieren meist schon durch blosses Glühen ihren Sauerstoff sehr leicht. Auch die Salze dieser Oxyde sind im Allgemeinen wenig beständig, und es werden aus ihren Auflösungen die Metalle durch reducirende Agentien leicht regulinisch gefällt.

Quecksilber.

Symb. Hg. Aeq. 100. Specif. Gewicht 13,59.

Das Quecksilber macht durch seinen Aggregatzustand von allen übrigen bekannten Metallen eine Ausnahme. Es stellt nämlich bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr bewegliche Flüssigkeit dar. Seine Farbe ist silberweiss, es besitzt einen ausgezeichneten Metallglanz und ist, wie obige Zahl zeigt, $13^1/_2$ mal schwerer wie Wasser. Reines Quecksilber fliesst über glatte Flächen in runden Tropfen, wenn es aber fremde Metalle enthält, so bildet es beim Fliessen einen sogenannten Schweif, d. h. es bildet längliche, thränenartige Tröpfchen, und lässt auf Glas und Eigenschaften.

Porzellan eine graue Haut. Reines Quecksilber verändert ferner beim Schütteln mit Luft seine Oberfläche nicht, unreines dagegen bedeckt sich dabei ebenfalls mit einer grauen Haut.

Das Quecksilber kann übrigens leicht alle drei Aggregatzustände annehmen; es verdunstet nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft merklich, noch rascher mit Wasserdämpfen; wird es erhitzt, so fängt es bei 360° C. an zu sieden und verwandelt sich in ein farbloses Gas. Es lässt sich demnach destilliren. Es ist für den Arzt ganz besonders wichtig, zu wissen, dass das Quecksilber sich schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas verflüchtigt, da die Quecksilberdämpfe für die Gesundheit sehr nachtheilig sind, und sich hieraus die Vergiftungserscheinungen bei Individuen, wie Barometermachern, Spiegelbelegern, Bergleuten erklären, die den Quecksilberdämpfen sehr ausgesetzt sind. Bei einer Temperatur von — 39° C. gefriert das Quecksilber, d. h. es wird fest, und stellt dann ein dehnbares, geschmeidiges, mit dem Hammer leicht platt zu schlagendes Metall dar.

Wegen der Gleichförmigkeit der Ausdehnung des Quecksilbers beim Erwärmen, wird es bekanntlich zu Thermometern gebraucht; da es aber schon bei 39° C. fest wird, so können Quecksilberthermometer zur Messung sehr niederer Temperaturen keine Anwendung finden, ja schon in Polargegenden bei Polarreisen sind aus dem erwähnten Grunde Quecksilberthermometer unbrauchbar. Ebensowenig eignen sich Quecksilberthermometer zur Messung von Temperaturen, die über 350° C. liegen, da bei einer nur wenig höheren Temperatur das Quecksilber siedet.

Wird das Quecksilber stark und anhaltend mit Wasser geschüttelt, oder wird es innig mit Fett verrieben, so wird es in ein feines graues Pulver verwandelt. In solcher Vertheilung befindet es sich in der sogenannten grauen Quecksilbersalbe: *Unguentum cinereum*, mit Schweinefett innig verriebenes Quecksilber.

Graue Quecksilbersalbe.

Das Quecksilber hält sich an der Luft unverändert, wird es aber in Berührung damit längere Zeit erhitzt, so bedeckt es sich allmählich mit rothen Krystallen von Quecksilberoxyd. Von Salpetersäure wird es auch schon in der Kälte, indem es sich oxydirt, gelöst, ebenso von heisser Schwefelsäure, von Chlorwasserstoffsäure aber und von verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen.

Die Verbindungen des Quecksilbers sind in der Hitze alle entweder flüchtig oder werden dabei zersetzt; beim Erhitzen mit kohlensaurem Natron geben sie metallisches Quecksilber.

Vorkommen.

Vorkommen. Gediegen kommt das Quecksilber in der Natur als sogenanntes Jungfernquecksilber nur spärlich vor, gewöhnlich in Tropfen und eingesprengt, auch in Drusenräumen anderer Quecksilbererze, im Thonschiefer und Kohlensandstein etc. Von den Quecksilbererzen ist das gewöhnlichste der Zinnober: Schwefelquecksilber. Die wichtigsten Quecksilberbergwerke sind die bei Idria in Krain, und bei

Digitized by Google

Almaden in Spanien, in jüngster Zeit sind aber auch in Californien reiche Quecksilberminen entdeckt worden.

Gewinnung. Das zur Ausbringung des Quecksilbers im Quecksilberhüttenbetriebe hauptsächlich angewandte Quecksilbererz ist der Zinnober. Dieser, eine Schwefelverbindung des Quecksilbers, wird in Flammenöfen erhitzt, die mit einer Reihe von Verdichtungskammern in Verbindung sind. Der Schwefel des Zinnobers verbrennt dabei zu schwefliger Säure, und das frei werdende Quecksilber verflüchtigt sich und verdichtet sich, in den Verdichtungskammern sich ansammelnd. Auch durch Destillation von Zinnober mit Kalk oder Eisen in eisernen Retorten wird es gewonnen. Das so gewonnene Quecksilber ist aber nicht rein, sondern enthält geringe Mengen fremder Metalle, namentlich Blei, Zinn und Wismuth. Vollkommen reines Quecksilber erhält man durch Destillation von chemisch reinem Schwefelquecksilber mit Eisenfeilspähnen, und das käufliche reinigt man, indem man es durch Leder presst, und hierauf destillirt und mit verdünnter Salpetersäure in mässiger Wärme behandelt, wobei sich die fremden Metalle oxydiren und auflösen, ebenso freilich auch ein Theil des Quecksilbers selbst, der sonach verloren geht. Der grösste Theil bleibt aber ungelöst, und wird durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Salpetersäure befreit. Gewinnung

Geschichtliches. Das Quecksilber ist seit den ältesten Zeiten bekannt; der Zinnober wurde schon von den Alten als Farbe angewandt. Von den übrigen Verbindungen des Quecksilbers sind der Sublimat und das Calomel die am längsten gekannten.

Verbindungen des Quecksilbers mit Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Quecksilbers gekannt, nämlich:

		Quecksilber		Sauerstoff
Hg_2O	= Quecksilberoxydul	200	:	8
HgO	= Quecksilberoxyd	100	:	8

Beide Oxyde sind Salzbasen und verlieren schon durch blosses Erhitzen ihren Sauerstoff vollständig.

Quecksilberoxydul: Hg_2O.

Das Quecksilberoxydul ist ein grünlich schwarzes, geschmack- und geruchloses Pulver, welches am Lichte sich rasch verändert, indem es in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfällt ($Hg_2O = Hg + HgO$). Auch durch gelindes Erwärmen oder durch Reiben in einem Mörser erfolgt diese Zerlegung. Man erhält es durch Fällung eines Quecksilberoxydulsalzes mit caustischem Kali, und Auswaschen und Trocknen des erhaltenen Niederschlags bei möglichst abgehaltenem Lichte. Quecksilberoxydul.

Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit Säuren. Quecksilberoxydulsalze.

Quecksilberoxydulsalze.

Die Quecksilberoxydulsalze sind grösstentheils farblos, krystallisirbar, haben ein hohes specifisches Gewicht, sind in Wasser als neutrale Salze löslich, und besitzen in Lösung die Fähigkeit Lackmus zu röthen. Mit viel Wasser zerfallen einige in sich abscheidende gelbe basische Salze, und in gelöst bleibende saure. Alle schmecken unangenehm metallisch, und sind sehr heftige, gefährliche Gifte. Aus ihren Auflösungen wird durch sehr viele reducirende Agentien, wie schweflige, phosphorige Säure, Kupfer und andere regulinische Metalle, durch Phosphor, Kohle, Zinnchlorür, Eisenvitriol und manche organische Verbindungen das Quecksilber gefällt.

Kali und Ammoniak fällen daraus Quecksilberoxydul, Salzsäure und lösliche Chlormetalle Quecksilberchlorür, Jodkalium Quecksilberjodür, Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelquecksilber.

In der Natur finden sich Quecksilberoxydulsalze nicht; man erhält sie durch Auflösen von Quecksilber oder Quecksilberoxydul in den betreffenden Säuren, oder auch wohl durch doppelte Zersetzung.

Eine besondere Erwähnung verdient:

Salpetersaures Quecksilberoxydul: $Hg_2O, NO_5 + 2\,aq.$

Salpetersaures Quecksilberoxydul.

Grosse, wasserhelle, durchsichtige rhombische Tafeln, in Wasser löslich; zerfällt mit viel Wasser in ein saures Salz, welches gelöst bleibt, und gelbe basische Salze, die niederfallen: $3\,Hg_2O, 2\,NO_5 + 3\,aq.$ und bei noch mehr Wasser $3\,Hg_2O, NO_5 + aq.$ Auch basische gelbe Salze von der Formel $4\,Hg_2O, 3\,NO_5 + aq.$ und $5\,Hg_2O, 3\,NO_5 + 2\,aq.$ existiren.

Mercurius solubilis Hahnemanni.

Aus der Auflösung des neutralen salpetersauren Quecksilberoxyduls fällt Ammoniak einen schwarzen Niederschlag, der in der Medicin und Pharmacie unter dem Namen *Mercurius solubilis Hahnemanni* bekannt ist. Dieses Präparat besteht im Wesentlichen aus Quecksilberoxydul, scheint aber auch noch eine Verbindung von basischem Salz mit Ammoniak zu enthalten, wenigstens enthält es Ammoniak und Salpetersäure, die darin chemisch gebunden zu sein scheinen.

Das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul erhält man durch Behandlung von Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte. Beim Erwärmen findet die Bildung basischer Salze statt.

Quecksilberoxyd: HgO.

Quecksilberoxyd.

Das Quecksilberoxyd stellt entweder ein schön hochrothes, schweres, krystallinisches, bröckliches Pulver oder grössere Stücke dar, die beim Zerreiben sich in ein rothgelbes Pulver verwandeln, oder es bildet, durch

Fällung aus einem Quecksilberoxydsalz dargestellt, ein gelbes Pulver. Beim Erhitzen wird es dunkelroth und zerfällt beim Glühen geradeauf in Sauerstoff und metallisches Quecksilber. Hierauf gründet sich seine Anwendung zur Darstellung reinen Sauerstoffgases. Auch durch das Sonnenlicht wird es theilweise zersetzt, indem es sich dabei schwarz färbt. Viele reducirende Agentien entziehen dem Quecksilberoxyd seinen Sauerstoff ganz oder zum Theil, zuweilen unter Explosion. In Wasser ist das Quecksilberoxyd etwas löslich, und sehr giftig. In der Medicin findet es unter dem Namen *Mercurius praecipitatus ruber* als äusserliches und innerliches Heilmittel Anwendung. Das Quecksilberoxyd ist eine ziemlich starke Salzbasis.

Man erhält das Quecksilberoxyd durch längeres Erhitzen des Quecksilbers an der Luft, wobei sich die Oberfläche desselben allmählich mit rothem krystallinischen Quecksilberoxyd bedeckt; es wird aber dabei nur wenig Quecksilberoxyd gebildet. Vortheilhafter erhält man es durch vorsichtiges Erhitzen des salpetersauren Quecksilberoxydes, oder durch Fällen einer Auflösung eines Quecksilberoxydsalzes mit Kali.

Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Säuren. Quecksilberoxydsalze.

Die Quecksilberoxydsalze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, mit Ausnahme einiger basischer Salze, die eine gelbe Farbe zeigen. Die neutralen sind grösstentheils in Wasser löslich, reagiren in ihren Lösungen sauer, schmecken widrig metallisch, und sind sehr heftige Gifte. Auch von den Oxydsalzen werden einige durch viel Wasser in saure und basische Salze zersetzt, von denen erstere gelöst bleiben, letztere aber niederfallen. Beim Glühen verflüchtigen sie sich unter Zersetzung. Ihre wässrigen Lösungen werden grösstentheils durch dieselben Stoffe metallisch gefällt, wie die der Quecksilberoxydulsalze; zuweilen geht der Reduction zu Metall jene zu Oxydul voraus. Die nicht in Wasser löslichen Quecksilberoxydsalze lösen sich fast alle in Salzsäure oder Salpetersäure. Quecksilberoxydsalze.

Mit Ammoniak bilden einige davon Doppelsalze, und andere haben grosse Neigung, sich mit Amidverbindungen zu vereinigen, die zuweilen beim Vermischen derselben mit Ammoniak niederfallen. Kali fällt aus den Auflösungen der Quecksilberoxydsalze gelbes Quecksilberoxyd, schwefelsaure Salze gelbes basischschwefelsaures Quecksilberoxyd, Jodkalium rothes Quecksilberjodid, Schwefelwasserstoff erzeugt anfänglich einen weisslich gelben, dann einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber.

Man erhält die Quecksilberoxydsalze durch Auflösen des Oxyds oder des Metalls in Säuren unter Erwärmen, oder endlich durch reciproke Affinität.

Besondere Erwähnung verdienen folgende:

Schwefelsaures Quecksilberoxyd: HgO, SO_3.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Schwere, weisse Masse, beim Erhitzen sich gelb und roth färbend, beim Glühen in schweflige Säure, Quecksilber und schwefelsaures Quecksilberoxydul zerfallend. Mit viel Wasser zerfällt es in saures und basisches Salz, welch letzteres sich als gelbes Pulver abscheidet. Mit Chlornatrium erhitzt, zerfällt es in schwefelsaures Natron und sublimirendes Quecksilberchlorid, dieselbe Zersetzung findet bei der Einwirkung der Lösungen dieser Verbindungen auf einander statt: $HgO, SO_3 + NaCl = NaO, SO_3 + HgCl$. Man verwendet dieses Salz daher auch zur Darstellung des Quecksilberchlorids im Grossen, und stellt es fabrikmässig durch Kochen von Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure dar.

Basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd. Turpethum minerale.

Basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd: $3\,HgO, SO_3$.

Dieses in der Pharmacie auch unter dem Namen *Turpethum minerale* bekannte, früher als Heilmittel angewandte Salz wird durch Behandlung des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds mit viel Wasser als lebhaft citronengelbes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten. Dieselbe Verbindung erhält man durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit schwefelsaurem Natron in der Hitze.

Salpetersaures Quecksilberoxyd: $HgO, NO_5 + 8\,aq.$

Salpetersaures Quecksilberoxyd.

Dieses Salz wird durch Auflösen von Quecksilber in überschüssiger concentrirter Salpetersäure, und Abkühlen der concentrirten Lösung auf — 15° C. in grossen farblosen rhombischen Krystallen erhalten.

Das neutrale Salz geht aber sehr leicht in verschiedene basische Salze über. Durch starkes Eindampfen der Lösung des Quecksilbers in heisser Salpetersäure erhält man ein basisches Salz von der Formel $2\,HgO, NO_5 + 2\,aq.$ in wasserhellen Krystallen, die bei der Behandlung mit Wasser in ein noch basischeres Salz: $3\,HgO, NO_5 + aq.$, ein gelbes Pulver, übergehen.

Verbindungen des Quecksilbers mit Salzbildnern.

Haloidsalze des Quecksilbers.

Haloidsalze des Quecksilbers.

Zu den Salzbildnern hat das Quecksilber eine sehr grosse Affinität, und verbindet sich zum Theil direct damit. Die Haloidsalze des Quecksilbers sind den Oxyden desselben proportional zusammengesetzt.

Quecksilber und Chlor.

Die Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor sind folgende:

	Quecksilber	Chlor.
Hg_2Cl = Quecksilberchlorür . .	200	: 35,5
$HgCl$ = Quecksilberchlorid . .	100	: 35,5

Quecksilberchlorür: Hg_2Cl.

Syn. Calomel. *Hydrargyrum muriaticum mite.*

Quecksilberchlorür findet sich in der Natur als Quecksilber Hornerz.

Diese als Arzneimittel wichtigste aller Quecksilberverbindungen findet sich als sehr seltenes Mineral unter dem Namen Quecksilber-Hornerz in der Natur. Auf künstlichem Wege erhalten, stellt es entweder (durch Sublimation dargestellt) eine schwere, glänzendweisse, faserig krystallinische, durchscheinende Masse, oder Krystalle des tetragonalen Systems, oder (durch Fällung erhalten) ein schweres, gelblich weisses Pulver dar. Das Quecksilberchlorür ist in der Hitze ohne Zersetzung flüchtig, kann daher sublimirt werden, färbt sich am Lichte gelbbraun bis schwarzbraun, ist geschmack- und geruchlos, und in Wasser so gut wie unlöslich. Durch reducirende Agentien wird es im Allgemeinen leicht zu Metall reducirt. Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zerfällt das Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid und metallisches Quecksilber. Auch Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium wirken in wässriger Lösung auf Quecksilberchlorür derart ein, dass Quecksilberchlorid entsteht, welches sich mit den angewandten Chlormetallen zu löslichen Doppelchloriden vereinigt, ein Umstand, der in ärztlicher Beziehung von grosser Wichtigkeit ist, da das Quecksilberchlorid und seine Verbindungen sehr heftige Gifte sind, und daher neben Calomel niemals eines der genannten Chlormetalle, und namentlich nicht Salmiak verordnet werden sollte. Zwar ist die Einwirkung der Chlormetalle der Alkalien auf Calomel bei gewöhnlicher Temperatur eine höchst geringfügige, aber innerhalb des Organismus sind Bedingungen gegeben, welche die Umsetzung des Quecksilberchlorürs in Chlorid beschleunigen. Es scheint dabei der im Körper jedenfalls vorhandene active Sauerstoff, durch welchen eine Oxydation des Chlornatriums zu Natron und eine Uebertragung des freiwerdenden Chlors auf das Chlorür bewirkt wird: ($Hg_2Cl + NaCl + O = 2\,HgCl + NaO$), sowie auch das Albumin des Blutes, durch welches das Calomel in Sublimat und Quecksilber verwandelt wird, eine Rolle zu spielen.

Darstellung des Calomels a. auf nassem Wege

Das Quecksilberchlorür kann auf verschiedene Weise bereitet werden. In der Pharmacie unterscheidet man die Darstellung desselben auf nassem und auf trockenem Wege. a. Auf nassem Wege erhält man das Calomel durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Kochsalzlösung, und gutes Auswaschen des erhaltenen Niederschlags, der getrocknet ein schweres, sehr feines gelblichweisses Pulver darstellt. Der Vorgang bei dieser Darstellung wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

$$Hg_2O, NO_5 + NaCl = NaO, NO_5 + Hg_2Cl.$$

Das auf diesem Wege dargestellte Präparat übt erfahrungsgemäss eine viel heftigere arzneiliche Wirkung aus, wie das auf trockenem Wege bereitete, wovon der Grund in seiner feinen Vertheilung, und der dadurch bedingten rascheren und reichlicheren Umwandlung in Quecksilberchlorid zu suchen sein dürfte. — b., auf trockenem Wege erhält man das Calomel durch Sublimation eines innigen Gemisches von Quecksilberchorid und metallischem Quecksilber, und sorgfältiges Auswaschen des sublimirten faserig krystallinischen oder krystallisirten Chlorürs, nachdem es vorher fein gepulvert worden, mit Wasser, um sämmtliches etwa noch beigemengte Quecksilberchlorid zu entfernen. Das auf dem Wege der Sublimation bereitete Calomel wirkt milder, als das auf nassem Wege bereitete. Auch durch Sublimation eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Quecksilber mit Kochsalz wird Calomel fabrikmässig dargestellt Bei der gewöhnlichen Sublimationsmethode ist der Vorgang:

$$HgCl + Hg = Hg_2Cl;$$

und bei der letzteren: $HgO, SO_3 + Hg + NaCl = Hg_2Cl + NaO, SO_3$. Auch auf nassem Wege kann man das Calomel nach einer anderen Methode, und zwar krystallisirt erhalten, indem man durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid, die bis auf 50 bis 60° C. erwärmt ist, schwefligsaures Gas leitet.

Das Quecksilberchlorür ist eines der wichtigsten und am häufigsten angewandten Arzneimittel des ganzen Arzneischatzes, und namentlich auch unter den Quecksilberpräparaten selbst das in medicinischer Beziehung wichtigste.

Quecksilberchlorid: $HgCl$.

Syn. Aetzsublimat. *Mercurius sublimatus corrosivus.*

Quecksilberchlorid.

Aus einer wässrigen Lösung krystallisirend, bildet das Quecksilberchlorid lange weisse, glänzende Prismen des rhombischen Systems, das durch Sublimation dargestellte, weisse durchscheinende schwere Massen von grobkörnigem Bruche. Das Quecksilberchlorid schmilzt in der Hitze, und verflüchtigt sich schon bei etwa 300° C. unzersetzt; es kann daher sublimirt werden. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich; die wässrige Lösung röthet Lackmus, und schmeckt scharf, ätzend, metallisch. Es wirkt innerlich als sehr heftiges Gift, äusserlich schwach ätzend. Seine wässrige Lösung verhält sich im Allgemeinen wie die eines Oxydsalzes. Viele Metalle und andere reducirende Agentien entziehen dem Quecksilberchlorid Chlor, und verwandeln es in Chlorür oder metallisches Quecksilber. Mit metallischem Quecksilber zusammengerieben, wird es unmittelbar in Quecksilberchlorür verwandelt.

Das Quecksilberchlorid geht mit Quecksilberoxyd, Schwefelquecksilber, Phosphorquecksilber, Jodquecksilber und namentlich anderen Chlormetallen chemische Verbindungen in verschiedenen stöchiometrischen

Digitized by Google

Verhältnissen ein, so namentlich mit Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorammonium. Kaustisches Ammoniak fällt aus der Auflösung des Quecksilberchlorids einen weissen Niederschlag, der als eine Verbindung von Quecksilberamid mit Quecksilberchlorid betrachtet werden kann: $Hg, NH_2 . HgCl$. Beim Erhitzen zerfällt er, ohne zu schmelzen, in Calomel, Stickstoffgas und Ammoniakgas.

Mercurius praecipitatus albus.

Das unter dem Namen *Mercurius praecipitatus albus* oder weisser Quecksilber-Präcipitat bekannte pharmaceutische Präparat ist ein weisser Niederschlag, der durch Fällung eines Gemisches von Sublimat- und Salmiaklösung durch kohlensaures Natron erhalten wird. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt. Auch haben die neueren Pharmakopöen dieses Präparat nicht mehr aufgenommen, und verstehen unter weissem Präcipitat das aus Sublimatlösung durch kaustisches Ammoniak gefällte Präparat.

Darstellung.

Das Quecksilberchlorid wird im Grossen durch Sublimation eines innigen Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Chlornatrium dargestellt: $HgO, SO_3 + NaCl = HgCl + NaO, SO_3$. Auch durch Auflösen des Quecksilberoxyds in Chlorwasserstoffsäure, sowie durch Auflösen von Quecksilber in Königswasser kann es erhalten werden.

Anwendung.

Das Quecksilberchlorid ist ein innerlich und äusserlich angewandtes Arzneimittel; ausserdem wird es gebraucht, um anatomische Präparate, ausgestopfte Thiere u. dgl. in naturwissenschaftlichen Sammlungen vor der Fäulniss zu schützen, was dadurch geschieht, dass man diese Gegenstände mit Sublimatlösung befeuchtet. Eine sehr interessante Anwendung hat ferner der Sublimat zum Conserviren des Bauholzes, namentlich der Eisenbahnschwellen gefunden, indem man derartiges Holz mit Sublimatlösung tränkt, ein Verfahren, welches unter dem Namen „Kyanisiren“ bekannt, seinem Zwecke vollkommen entspricht, aber in seiner Anwendung im Grossen am Kostenpunkte gescheitert ist. Wie in allen diesen Fällen der Sublimat wirkt, wird erst in der organischen Chemie bei den Gährungstheorien erörtert werden. Auch zur Vertreibung der Wanzen aus Betten wird der Sublimat angewendet.

Quecksilber und Jod. — Quecksilber und Brom.

Die Verbindungen des Quecksilbers mit Jod sind denen mit Chlor proportional zusammengesetzt. Dasselbe gilt von den Bromverbindungen des Quecksilbers. Die mit Jod sollen wegen ihre Anwendung in der Medicin besondere Erwähnung finden.

Quecksilberjodür: Hg_2J.

Quecksilberjodür.

Schweres, schmutzig grünes Pulver, beim Erhitzen sich in Quecksilberjodid und metallisches Quecksilber zersetzend, in Wasser und Weingeist so gut wie unlöslich. Schwärzt sich am Lichte. Wird durch

Zusammenreiben von Quecksilber mit Jod, und auf nassem Wege durch Fällung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Jodkalium erhalten.

Quecksilberjodid: Hg J.

Quecksilberjodid,

Diese Verbindung bietet eines der interessantesten Beispiele der Allotropie und Dimorphie dar.

merkwürdige Dimorphie desselben.

In der einen Modification bildet es ein prächtig scharlachrothes Pulver oder so gefärbte wohlausgebildete Krystalle des tetragonalen Systems. Wird diese Modification erhitzt, so schmilzt sie zu einem gelben Liquidum, und sublimirt endlich in gelben Krystallen des rhombischen Systems, die aber bei der geringsten Erschütterung oder Berührung mit einer Nadel, Federfahne oder dgl. unter Bewegung gleichsam ruckweise roth werden, und in die tetragonalen Krystalle der rothen Modification übergehen. Sicherlich ein eclatanter Beleg für das Stattfinden von Molecularveränderungen. Das Quecksilberjodid ist in Wasser wenig, in kochendem starken Weingeist leicht löslich. Auch in Quecksilberchlorid- und Jodkaliumlösungen ist es in reichlicher Menge löslich, indem es mit diesen Verbindungen lösliche Doppelverbindungen bildet.

Beim Erkalten einer heiss bereiteten Auflösung in Jodkalium scheidet sich ein Theil desselben in schönen rothen Quadratoctaëdern ab. Es wird am Lichte zersetzt. Man erhält das Quecksilberjodid durch Fällung einer Auflösung von Quecksilberchlorid mit Jodkalium, oder durch Zusammenreiben von Jod mit Quecksilber im richtigen stöchiometrischen Verhältnisse (1 Aeq. Quecksilber auf 1 Aeq. Jod, oder 100 Thle. Quecksilber auf 127 Thle. Jod). Das Quecksilberjodid ist in Mexico als Mineral aufgefunden.

Es findet als Arzneimittel und als Farbe Anwendung. Die Verbindungen des Quecksilbers mit Brom sind denen mit Chlor sehr ähnlich.

Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel und Selen.

Es sind zwei Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel bekannt; sie sind den Oxyden proportional zusammengesetzt, nämlich:

$Hg_2 S$ = Quecksilbersulfür
$Hg S$ = Quecksilbersulfid.

Quecksilbersulfür.

Das Quecksilbersulfür, Quecksilbersubsulfuret oder Halb-Schwefelquecksilber, erhält man durch Fällung einer Auflösung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Schwefelwasserstoffgas, oder durch Behandlung von Quecksilberchlorür mit Schwefelammonium oder Schwefelkalium als schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen sich in Quecksilber und Quecksilbersulfid zersetzt.

Quecksilbersulfid.

Das Quecksilbersulfid oder Sulfuret kann in einer schwarzen und in einer rothen krystallisirten Modification erhalten werden.

Digitized by Google

In der schwarzen amorphen Modification erhält man es durch Zusammenreiben oder Erhitzen von Schwefel mit Quecksilber als sogenannten *Aethiops mineralis*, ein als Arzneimittel angewandtes Präparat, ferner durch Fälluug einer Quecksilberoxydlösung mit überschüssigem Schwefelwasserstoffgas. Aethiops mineralis.

In der rothen Modification bildet es den Zinnober. Der Zinnober ist das wichtigste und am häufigsten vorkommende Quecksilbererz. Er bildet derbe körnige schwere Massen von dunkelrother Farbe, oder mehr oder weniger ausgebildete Krystalle des hexagonalen Systems. Künstlich dargestellt, bildet er faserig-krystallinische dunkelrothe Massen, die zerrieben ein prächtig-rothes Pulver geben. Zinnober.

Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt das Quecksilbersulfid mit blauer Flamme, indem schweflige Säure entweicht, und das freiwerdende Quecksilber sich verflüchtigt. Hierauf beruht die Gewinnung des Quecksilbers aus dem natürlich vorkommenden Zinnober. Durch Wasserstoff, Kohle und viele Metalle wie Eisen wird es zersetzt, von Säuren wird es nicht angegriffen, von Königswasser dagegen leicht aufgelöst.

Man kann den Zinnober auf mehrfache Weise künstlich darstellen, so durch Sublimation der schwarzen Modification, durch Sublimation eines Gemenges von 1 Thl. Schwefel und 6 Thln. Quecksilber, endlich auf nassem Wege durch Digestion der schwarzen Modification mit Fünffach- Schwefelkalium, oder Behandlung eines Gemenges von Schwefel und Quecksilber mit Kalilauge in gelinder Wärme.

Der Zinnober ist eine sehr geschätzte Malerfarbe und wird auch als Arzneimittel angewendet. Der zu diesen Zwecken gebrauchte künstlich bereitete Zinnober führt in der Pharmacie die Bezeichnung *Cinnabaris facticia.*

Das Quecksilbersulfid geht mit Quecksilberchlorid, mit Quecksilberoxydsalzen und mit Selenquecksilber Verbindungen ein. Die Verbindungen des Quecksilbersulfids mit Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydsalzen erhält man, wenn man die Auflösungen derselben mit wenig Schwefelwasserstoffgas zusammenbringt; man erhält dann einen weissen Niederschlag, der bei einer Quecksilberoxydlösung, z. B. salpetersaurem Quecksilberoxyd, nach der Formel $2\,HgS\,.\,HgO,\,NO_5$, und bei Anwendung von Quecksilberchlorid nach der Formel $2\,HgS\,.\,HgCl$ zusammengesetzt ist. Verbindungen des Quecksilbersulfids mit Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydsalzen.

Setzt man mehr Schwefelwasserstoff zu, so wird der anfänglich weisse Niederschlag gelb, dann braun und endlich schwarz, indem die obigen Verbindungen allmählich vollständig in Quecksilbersulfid übergehen. Dieses Verhalten zu Schwefelwasserstoff ist für die Quecksilberoxydsalze charakteristisch, und dient namentlich zur Erkennung des Quecksilberoxyds, und zur Unterscheidung desselben vom Oxydul, in dessen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff sogleich ein schwarzer Niederschlag entsteht.

Eine Verbindung des Quecksilbersulfids mit Selenquecksilber findet

Digitized by Google

Verbindung des Quecksilbersulfids mit Selenquecksilber.

sich in der Natur als ein sehr seltenes Quecksilbererz: das Selenqueck-silber, dessen Formel $4\,HgS, HgSe$ zu sein scheint und eine grauschwarze, metallglänzende, derbe Masse darstellt. Findet sich vorzugsweise in Mexico.

Verbindung des Quecksilbers mit Stickstoff.

Stickstoffquecksilber: Hg_3N.

Stickstoffquecksilber.

Roth- bis schwarzbraunes Pulver, beim Erhitzen mit grosser Gewalt und Feuererscheinung explodirend. Auch schon durch heftigen Stoss explodirt es. Man erhält es durch Erwärmen von Quecksilberoxyd in Ammoniakgas bis auf höchstens 150° C.

Legirungen des Quecksilbers. Amalgame.

Amalgame.

Das Quecksilber legirt sich sehr leicht mit den meisten Metallen; man nennt die Quecksilberlegirungen Amalgame.

Die Eigenschaften und namentlich der Aggregatzustand dieser Amalgame sind abhängig von ihrem Gehalte an Quecksilber. Bei vorwaltendem Quecksilber sind sie flüssig oder fast weich; bei Vorwiegen der anderen Metalle sind sie fest. In überschüssigem Quecksilber aber sind sie alle löslich.

Sehr häufig werden die Amalgame auf directem Wege durch blosses Zusammenbringen der Metalle dargestellt.

Ein Kupferamalgam ist eine plastische, fast weiche Masse, die von Zahnärzten zum Plombiren der Zähne angewandt wird; dasselbe gilt vom Cadmiumamalgam. Die Spiegelfolie, d. h. die Masse, die man zum Belegen unserer Spiegel anwendet, ist ein Zinnamalgam. Ein Silberamalgam kommt natürlich als ein seltenes Silbererz vor.

Silber.

Symb. Ag. Aeq. 108. Specif. Gewicht 10,47.

Eigenschaften.

Das Silber in compactem Zustande ist bekanntlich ein schön weisses Metall von ausgezeichnetem Metallglanze, grosser Politurfähigkeit und schönem Klange. Es ist härter als Gold, aber weicher als Kupfer, und gehört zu den dehnbarsten Metallen. Es ist hämmerbar, lässt sich zu sehr dünnen Blättchen auswalzen und zu sehr feinen Drähten ausziehen. Ein Gran Silber gibt einen 400 Fuss langen Draht; zugleich besitzt es eine grosse Zähigkeit, denn ein 2 Millimeter dicker Silberdraht reisst erst bei einer Belastung von 85 Kilogrammes = 170 Zollvereinspfunden. Das Silber gehört zu den strengflüssigen Metallen; es schmilzt erst bei

Digitized by Google

einer Temperatur, welche man auf etwa 1000° C. des hunderttheiligen Thermometers schätzt.

An der Luft, auch an feuchter, vorausgesetzt, dass sie nicht schwefelwasserstoffhaltig ist, verändert sich das Silber nicht und behält seinen Glanz unverändert bei; auch beim Erhitzen und Schmelzen an der Luft oxydirt es sich nicht. Wird es an der Luft geschmolzen, so absorbirt es eine beträchtliche Menge Sauerstoff, welche es aber beim Erkalten unter einem eigenthümlichen Geräusch: dem sogenannten Spratzen des Silbers, vollständig wieder abgibt. Auch das Wasser vermag das Silber, wie alle edlen Metalle, weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säuren zu zersetzen. Von den Hydraten der Alkalien und von salpetersauren Alkalien wird es in der Hitze nicht angegriffen, und deshalb wendet man in der praktischen Chemie Silbertiegel und Silberkessel an, wenn man Körper mit Kali oder Salpeter, oder einem Gemisch von beiden zu schmelzen hat, da Platingefässe durch diese Substanzen stark angegriffen werden.

Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es ebenfalls nicht angegriffen, von Salpetersäure aber schon in der Kälte und von concentrirter Schwefelsäure in der Wärme zu Oxydsalzen aufgelöst.

So gering die Verwandtschaft des Silbers zum Sauerstoff ist, so grosse Affinitäten zeigt es zu Chlor, Brom, Jod und Schwefel. Mit den Salzbildnern verbindet es sich direct schon bei gewöhnlicher Temperatur, und Schwefelwasserstoffgas zersetzt es ebenfalls schon ohne alle Anwendung von Wärme, indem es sich mit einer schwarzen Schicht von Schwefelsilber überzieht. Hierauf beruht die Thatsache, dass Silbergeräthe sich in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre, in der Nähe von Latrinen, in chemischen Laboratorien, an Orten, wo schwefelwasserstoffhaltige Quellen dem Erdboden entströmen, schwärzen.

Aus seinen Verbindungen im feinvertheilten Zustande reducirt, ist das Silber ein graues oder auch wohl schwarzes Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Solches Silber wird von Chlorwasserstoffsäure etwas angegriffen.

Das Silber kann auch in Würfeln und Octaëdern krystallisirt erhalten werden.

Vorkommen. Das Silber findet sich in der Natur gediegen, zuweilen in Würfeln und anderen Formen des tesseralen Systems, ausserdem vererzt an Gold, Quecksilber, Blei, Antimon, Arsen, Schwefel etc., ist aber noch nicht als Oxyd gefunden. Vorkommen.

Gewinnung. Die Gewinnung des Silbers im Grossen durch den Silberhüttenbetrieb ist eine nach der Natur der silberhaltigen Erze sehr verschiedene, und es sind die dabei in Anwendung kommenden Methoden ziemlich verwickelter Art. Wie man aus silberhaltigem Bleiglanz es durch das sogenannte Abtreiben gewinnt, wurde bereits Seite 474 auseinandergesetzt. Auch andere arme Silbererze werden durch die sogenannte Bleiarbeit absichtlich mit geröstetem Bleiglanz zusammenge- Gewinnung.

schmolzen, und dadurch silberhaltiges Blei erhalten, welches dann wie oben weiter behandelt wird.

Eine andere Methode, welche bei bleifreien und reichen Silbererzen in Anwendung kommt, ist das Amalgamationsverfahren, dessen wesentliche Momente folgende sind: Durch Rösten der feingemahlenen Erze mit Chlornatrium wird das darin enthaltene Silber in Chlorsilber verwandelt. Dieses wird durch Eisen zu fein vertheiltem Silber reducirt, und letzteres durch Quecksilber unter heftiger Bewegung und Rotation in den Amalgamirtonnen, wobei alles Silber vom Quecksilber aufgenommen wird, in Silber-Amalgam verwandelt. Dieses, nachdem es gesammelt und ausgewaschen ist, wird der Destillation unterworfen, wobei das Quecksilber in die Vorlagen übergeht, und wieder benutzt werden kann, während das Silber zurückbleibt (Tellersilber). Es werden übrigens noch mehrere andere Methoden zur Ausbringung des Silbers benutzt. Für den Zweck dieses Werkes wird aber die Erwähnung der obigen genügen.

Geschichtliches. Geschichtliches. Das Silber ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff.

Es sind drei Oxydationsstufen des Silbers bekannt, nämlich:

		Silber		Sauerstoff
Ag_2O	= Silberoxydul	216	:	8
AgO	= Silberoxyd	108	:	8
AgO_2	= Silbersuperoxyd . . .	108	:	16

Alle diese Oxyde sind dadurch ausgezeichnet, dass sie durch blosses Erhitzen schon ihren Sauerstoff vollständig verlieren und zu Metall reducirt werden. Auch durch das Licht und reducirende Agentien werden sie sehr leicht zersetzt. Besondere Erwähnung verdienen das Silberoxyd und das Silbersuperoxyd. Das Silberoxydul, ein schwarzes Pulver, ist sehr wenig gekannt.

Silberoxyd: AgO.

Silberoxyd. Das Silberoxyd ist ein dunkelbraunes, schweres, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Wasser etwas löslich ist, und ihm metallischen Geschmack und alkalische Reaction ertheilt. Durch Erhitzen, und durch das Licht schon bei gewöhnlicher Temperatur, zerfällt es in Silber und Sauerstoff, auch durch viele organische Substanzen und anorganische Reductionsmittel wird es reducirt. Das Silberoxyd ist eine starke Salzbasis, und neutralisirt die stärksten Säuren vollständig, indem es mit ihnen neutral reagirende, neutrale Salze bildet.

Man erhält das Silberoxyd durch Fällen eines löslichen Silberoxyd-

Digitized by Google

salzes mit Kali, oder auch wohl durch Kochen von Chlorsilber mit Kali; auf letztere Weise erhält man es schwarz und krystallinisch.

Verbindungen des Silberoxyds mit Säuren.

Silberoxydsalze.

Silberoxydsalze.

Die meisten Silberoxydsalze sind, wenn die Säure ungefärbt ist, farblos (c. phosphorsaures Silberoxyd ist gelb), sie sind zum Theil in Wasser löslich und krystallisirbar, die wässrigen Auflösungen röthen Lackmus, wenn die Salze neutral sind nicht, schmecken unangenehm metallisch, und sind giftig. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn selbe flüchtig ist, und lassen metallisches Silber zurück. Die Silberoxydsalze sind ganz besonders durch die Leichtigkeit charakterisirt, mit der sie unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt werden. Schon das Licht bewirkt unter Schwärzung theilweise Reduction; ferner werden sie durch phosphorige, schweflige Säure, Phosphor, Zink, Kupfer, Cadmium, Quecksilber und andere Metalle, durch schwefelsaures Eisenoxydul und andere Oxydulsalze und durch viele organische Verbindungen aus ihren Auflösungen unter Abscheidung von metallischem Silber reducirt. Kali und Natron fällen daraus Silberoxyd, Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chlormetalle Chlorsilber. Jod- und Brommetalle Jod- und Bromsilber, Schwefelwasserstoff Schwefelsilber, Ammoniak fällt, in geringer Menge zugesetzt, aus neutralen Auflösungen Silberoxyd, löslich in überschüssigem Ammoniak, in sauren Auflösungen bewirkt Ammoniak keinen Niederschlag, da sich dann lösliche Doppelsalze bilden. Man erhält die Silbersalze durch Auflösen des Metalls oder Oxyds in den betreffenden Säuren, oder durch doppelte Affinität.

In der Natur sind Silberoxydsalze noch nicht aufgefunden. Namentliche nähere Erwähnung verdienen hier folgende:

Kohlensaures Silberoxyd: AgO, CO_2.

Kohlensaures Silberoxyd.

Blassgelbes, am Lichte, und bei gelindem Erwärmen durch Reduction sich schwärzendes, in Wasser unlösliches Pulver. Geglüht hinterlässt es metallisches Silber.

Wird durch Fällung eines löslichen Silberoxydsalzes mit kohlensaurem Natron oder Kali dargestellt.

Schwefelsaures Silberoxyd: AgO, SO_3.

Schwefelsaures Silberoxyd.

Weisse, kleine, glänzende Krystalle des rhombischen Systems, in Wasser ziemlich schwierig löslich. Wird erst in sehr starker Hitze zersetzt, wobei geschmolzenes Silber zurückbleibt.

Wird durch Auflösen des Silbers in kochend heisser Schwefelsäure und Abdampfen zur Krystallisation dargestellt, auch durch Abdampfen des salpetersauren Silberoxyds mit Schwefelsäure.

Digitized by Google

Salpetersaures Silberoxyd: AgO, NO_5.

Silbersalpeter. Höllenstein. *Lapis infernalis.*

Salpetersaures Silberoxyd.

Das salpetersaure Silberoxyd bildet farblose, grosse, durchsichtige Krystalle des rhombischen Systems, die sich am Lichte, namentlich im Sonnenlichte und bei Gegenwart organischer Substanzen durch Reduction schwärzen. Das salpetersaure Silberoxyd ist in Wasser leicht löslich, und löst sich auch in Weingeist auf. Seine Lösungen machen auf der Haut schwarze, bleibende Flecken, indem das in die thierischen Gewebe eindringende Salz durch dieselben reducirt wird, und metallisches Silber sich ausscheidet. Aus demselben Grunde schwärzt es auch bei innerlichem Gebrauche die Haut allmählich und gleichmässig, was in ärztlicher Beziehung wohl zu beachten ist. Die Eigenschaft des salpetersauren Silberoxyds, organische Gewebe dauernd zu schwärzen, benutzt

Chemische Dinte.

man, um mittelst der sogenannten chemischen Dinte: einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, Wäsche und Leinen überhaupt zu zeichnen.

Beim Erwärmen schmilzt das salpetersaure Silberoxyd leicht und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Geschmolzen und in Stängelchenform gegossen findet es unter dem Namen Höllenstein, *Lapis infernalis*, in der Chirurgie als Aetzmittel häufige Anwendung. Wird es noch

Lapis infernalis.

stärker erhitzt, so zersetzt es sich, indem es sich zuerst in salpetrigsaures Silberoxyd verwandelt, und dann unter Entweichen allen Sauerstoffs und Stickstoffs in metallisches Silber übergeht.

Man erhält das salpetersaure Silberoxyd durch Auflösen von chemisch-reinem Silber in concentrirter Salpetersäure, und Abdampfen der erhaltenen Lösung zur Krystallisation.

Verbindung des Silberoxyds mit Ammoniak.

Silberoxyd-Ammoniak: AgO, NH_3?

Knallsilber.

Knallsilber.

Wenn man Silberoxyd mit concentrirtem, caustischem Ammoniak digerirt, so verwandelt es sich in ein schwarzes, zuweilen krystallinisches Pulver, welches im höchsten Grade explosiv ist, und durch blosse Reibung, durch Stoss u. dgl., im trockenen Zustande schon durch die blosse Berührung mit einer Federfahne, explodirt, dabei die Gefässe, in denen es enthalten ist, zerschmetternd. Man muss deshalb bei seiner Bereitung mit grosser Vorsicht verfahren. Seine Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen, ist, wie dies leicht zu erklären ist, bisher noch nicht gelungen, und obige Formel ist daher eine hypothetische.

Man erhält das Knallsilber auch durch Auflösen von frisch gefälltem Chlorsilber in Ammoniak, und Zusatz von reinem caustischen Kali. Das sich auf die eine oder andere Weise ausscheidende Pulver muss auf kleine Filter vertheilt werden.

Digitized by Google

Silbersuperoxyd: AgO_2.

Silbersuperoxyd.

Das Silbersuperoxyd stellt schwarze, metallglänzende Octaëder, oder ein schwarzes krystallinisches Pulver dar, welches beim gelinden Erwärmen allen Sauerstoff verliert, und mit brennbaren Körpern, wie Schwefel und Phosphor, explodirt. Ist in Salpetersäure ohne Zersetzung zu einer tiefbraunen Flüssigkeit löslich, welche sehr energisch oxydirende Eigenschaften zeigt.

Im reinen Zustande erhält man das Silbersuperoxyd durch Einwirkung von activem Sauerstoff oder Ozon auf feuchtes Silber. Auch durch Zersetzung einer Silberlösung durch den galvanischen Strom erhält man Silbersuperoxyd, welches sich am positiven Pole abscheidet, allein dieses Silbersuperoxyd enthält etwas Salpetersäure.

Verbindungen des Silbers mit Salzbildnern.
Haloidsalze des Silbers.

Diese Verbindungen sind dem Oxyde proportional zusammengesetzt, nämlich:

$AgCl$ = Chlorsilber
$AgBr$ = Bromsilber
AgJ = Jodsilber.

Chlorsilber: AgCl.

Chlorsilber.

Das Chlorsilber kommt im Mineralreiche als ein sehr seltenes Silbererz unter dem Namen Hornsilber oder Silberhornerz in Würfeln und davon abgeleiteten Formen krystallisirt vor, oder bildet auch wohl derbe, durchscheinende, perlgraue bis blassblaue Massen. Künstlich durch Fällung eines Silbersalzes mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt, ist es ein käsiger, weisser Niederschlag, der sich beim Trocknen in ein weisses Pulver verwandelt. Dem Lichte, namentlich dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es durch theilweise Reduction schnell violett und endlich schwarz. Von dieser Empfindlichkeit gegen das Licht hat man in der Photographie Nutzen gezogen. Erhitzt, schmilzt das Chlorsilber leicht zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelbgrauen, zähen, hornartigen, krystallinisch-faserigen Masse erstarrt.

Das Chlorsilber ist in Wasser so gut wie unlöslich, löst sich aber leicht in kaustischem Ammoniak auf; aus dieser Lösung scheidet es sich beim Verdunsten in octaëdrischen Krystallen ab, auch durch Salpetersäure wird es aus der ammoniakalischen Lösung niedergeschlagen, da es in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. Von concentrirter Salzsäure

wird es beim Kochen in ziemlicher Menge aufgenommen, auch in Kochsalz- und Salmiaklösung ist es etwas löslich. Es ist ferner in unterschwefligsaurem Natron leicht löslich, indem es sich dabei in ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Silberoxyd-Natron und Chlornatrium umsetzt. Diese Auflösung kann man zur Versilberung von Eisen, Kupfer und Messing anwenden.

Durch Zink oder Eisen wird das Chlorsilber in Berührung mit salzsäurehaltigem Wasser leicht reducirt, ebenso durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali, und im frischgefällten Zustande durch Kochen mit Kalilauge und Traubenzucker oder Milchzucker.

Da das Chlorsilber in verdünnte Salpetersäure haltenden Flüssigkeiten vollkommen unlöslich ist, so erhält man auch aus den verdünntesten mit Salpetersäure angesäuerten Silberlösungen durch Salzsäure oder lösliche Chlormetalle noch einen Niederschlag, der sämmtliches Silber als Chlorsilber enthält. Man benutzt diese Thatsache zur Entdeckung und quantitativen Bestimmung des Silbers, und umgekehrt auch des Chlors.

Das Chlorsilber dient zur Darstellung von chemisch-reinem Silber.

Das Chlorsilber ist wegen seiner leichten Reducirbarkeit der Ausgangspunkt für die Darstellung reinen, d. h. chemisch-reinen Silbers. Das gewöhnliche verarbeitete Silber ist nämlich stets mit Kupfer legirt. Wird solches kupferhaltiges Silber in Salpetersäure gelöst, und die Auflösung so lange mit Kochsalzlösung versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, so fällt alles in der Lösung enthalten gewesene Silber als Chlorsilber nieder, während alles Kupfer aufgelöst bleibt. Wird das gut ausgewaschene Chlorsilber dann mit salzsäurehaltigem Wasser übergossen, und ein Zinkstab hineingestellt, so erhält man durch Reduction chemisch-reines Silber in feinvertheiltem Zustande als grauschwarzes Pulver, welches unter dem Polirstahle Metallglanz annimmt. Auch nach einer der übrigen obenerwähnten Methoden kann das Chlorsilber reducirt werden.

Chlorsilber soll im Meerwasser vorkommen.

In der jüngsten Zeit will man Spuren von Chlorsilber im Meerwasser aufgefunden haben. Sein Aufgelöstsein würde hier durch den Kochsalzgehalt des Seewassers vermittelt sein.

Man erhält das Chlorsilber durch Erhitzen von Silber im Chlorgasstrome, somit durch directe Vereinigung, oder einfacher durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit verdünnter Salzsäure, und Auswaschen und Trocknen des Niederschlags bei abgehaltenem Lichte.

Bromsilber: Ag Br.

Bromsilber.

Das Bromsilber wurde in Mexico als Mineral aufgefunden, welches den Namen *Plata verte* oder grünes Silber erhielt. Es bildet kleine Krystalle des tesseralen Systems, oder krystallinische Körner von blassolivengrüner Farbe.

Künstlich, durch Fällung eines Silberoxydsalzes mit Bromkalium dargestellt, bildet es einen gelblichen Niederschlag, der sehr leicht zu

Digitized by Google

einer gelben Masse schmelzbar ist. Das Bromsilber ist unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure, leicht löslich aber in Ammoniak und unterschwefligsauren Alkalien. Am Lichte wird es durch Reduction violett, durch Chlor wird es unter Freiwerden des Broms in Chlorsilber verwandelt.

Jodsilber: Ag J.

Jodsilber.

Auch das Jodsilber ist natürlich krystallisirt in mehreren Silbererzen Mexicos aufgefunden. Es bildet dünne, biegsame, perlgraue Blättchen. Künstlich durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Jodkalium erhalten, stellt es einen gelblich-weissen Niederschlag dar, der in Wasser unlöslich und auch in verdünnter Salpetersäure wenig löslich ist, aber auch in Ammoniak sich sehr wenig auflöst, wodurch man das Jodsilber vom Chlor- und Bromsilber unterscheiden und trennen kann. Es ist leicht schmelzbar, verändert sich am Lichte, aber nicht so rasch wie Chlorsilber, und wird durch Chlor und Salzsäure in Chlorsilber umgesetzt. In Jodkalium löst es sich zu einem Doppelsalze auf.

Verbindungen des Silbers mit Schwefel.

Es ist nur eine Verbindung des Silbers mit Schwefel bekannt; sie ist dem Oxyde proportional zusammengesetzt.

Schwefelsilber: Ag S.

Schwefelsilber findet sich natürlich als Silberglanz.

Das Schwefelsilber findet sich natürlich als **Silberglanz**, ein im tesseralen System krystallisirendes Mineral von vollkommenem Metallglanz und schwärzlich grauer Farbe; kommt übrigens auch amorph als **Silberschwärze** vor.

Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Silber, oder als schwarzen Niederschlag durch Fällen einer Auflösung eines Silberoxydsalzes durch Schwefelwasserstoffgas.

Auch metallisches Silber zersetzt Schwefelwasserstoff schon in der Kälte, hierauf beruht die Schwärzung des Silbers in schwefelwasserstoffhaltiger Luft, und beim Kochen von schwefelhaltigen Speisen, z. B. Eiern in Silbergefässen. Das Schwefelsilber verbindet sich mit mehreren anderen Schwefelmetallen, namentlich Schwefelarsen und Schwefelantimon. Die **Rothgültigerze** sind derartige natürlich vorkommende Verbindungen.

Legirungen des Silbers.

Legirungen des Silbers.

Das zu Essgeräthen, Schmucksachen, Münzen u. dergl. verarbeitete Silber ist nie chemisch rein, da das reine Silber zu weich ist, und leicht

abgegriffen und abgenutzt würde, sondern stets mit Kupfer legirt, wodurch es einen höheren Härtegrad erlangt.

Unser verarbeitetes Silber ist daher eine Legirung von Silber und Kupfer. Nächst diesen Legirungen des Silbers sind die mit Gold zu erwähnen, von denen beim Golde die Rede sein wird.

Mit Kupfer lässt sich das Silber in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Diese Legirungen sind bis zu $^1/_8$ Kupfergehalt weiss, bei mehr Kupfer aber röthlich. Die für Münzen und Silbergeräthe angewendeten Legirungen des Silbers mit Kupfer müssen einen bestimmten Gehalt an Silber haben, der in den verschiedenen Culturländern gesetzlich geregelt ist.

In Deutschland wird dieser Gehalt durch das Wort Löthigkeit ausgedrückt. Dieser Ausdruck bezieht sich auf eine gedachte Einheit: auf das Münzgewicht: eine Mark, welche 16 Lothen entspricht. Unter einer feinen Mark versteht man 16 Loth Feinsilber, oder chemisch reines Silber. Jedes Loth der feinen Mark ist in 18 Gran eingetheilt. Unter beschickter Mark versteht man 16 Loth mit Kupfer legirtes Silber, und der Gehalt einer solchen beschickten Mark an Silber ist eben die Löthigkeit. 15löthiges Silber ist also solches, welches in je 16 Loth 15 Loth Silber und 1 Loth Kupfer enthält, 12löthiges solches, welches in je 16 Lothen 12 Loth Silber und 4 Loth Kupfer enthält, 8löthiges eine Legirung von 8 Loth Kupfer und 8 Loth Silber.

In verschiedenen Ländern ist die gesetzliche Löthigkeit verschieden. In Preussen wird 12löthiges Silber verarbeitet, in Süddeutschland und Oesterreich 13löthiges. In Frankreich wird der Feingehalt der Legirungen durch pro mille ausgedrückt, d. h. es wird angegeben, wie viel Silber in 1000 Thln. der Legirung Silber enthalten ist. Silber von $^{950}/_{1000}$ Feingehalt ist demnach solches, welches in 1000 Gewichtstheilen 950 Gewichtstheile Silber und 50 Gewichtstheile Kupfer enthält u. s. w.

Bei den Silbermünzen wird der Feingehalt das Korn genannt. Er ist ebenfalls gesetzlich geregelt. In Frankreich und den Zollvereinsstaaten beträgt der Feingehalt der grossen Silbermünzen $^{900}/_{1000}$, d. h. 10 Gewichtstheile derselben enthalten 9 Gewichtstheile Silber. Der sogenannte Münzfuss ist der Feingehalt der Münzen an Feinsilber, durch die Anzahl der Münzstücke ausgedrückt, in welchen eine Mark Feinsilber, d. h. 16 Loth chemisch reines Silber, enthalten ist. Der Vierzehnthalerfuss z. B., wie er in Preussen, Sachsen u. s. w. eingeführt ist, ist daher so zu verstehen, dass die groben Münzen dieses Münzgebietes in der Weise legirt ausgeprägt sind, dass 14 Thaler eine Mark Feinsilber, d. h. 16 Loth reines Silber enthalten. Im Gebiete des Zwanzigguldenfusses sind in 20 Guldenstücken, im Gebiete des $24^1/_2$-Guldenfusses in $24^1/_2$ Guldenstücken 16 Loth reines Silber enthalten, u. s. w.

Man ertheilt den Kupferlegirungen das Ansehen reinen Silbers und einen höheren Glanz durch das sogenannte Weissieden. Dieses besteht darin, dass man die Legirung bis zur Rothgluth erhitzt, wobei sich

Digitized by Google

das Kupfer oberflächlich oxydirt, und sie hierauf mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure kocht, wobei das Kupferoxyd sich auflöst. Die matte Silberfläche wird dann durch Poliren wieder glänzend gemacht.

Alle älteren Silbermünzen, wie Brabanter- sogenannte Laubthaler, Kronenthaler, enthalten Gold und Platin, wie überhaupt alles im Verkehr befindliche Silber, welches nicht aus Scheidereien stammt.

Gold und Platin werden in den Münzscheidereien durch Behandlung des alten verarbeiteten Silbers mit heisser concentrirter Schwefelsäure als sogenanntes Scheidegold, welches dabei ungelöst bleibt, abgeschieden, während Silber und Kupfer als schwefelsaure Salze in Lösung gehen. Aus dieser Lösung wird durch hineingestelltes Kupfer das Silber niedergeschlagen, und aus der nun nur noch Kupfervitriol enthaltenden Lösung dieser durch Abdampfen als Nebenproduct gewonnen.

Eine Legirung des Silbers mit Quecksilber findet sich als sogenanntes Silberamalgam in Krystallformen des tesseralen Systems krystallisirt. Dieses Mineral besitzt eine silberweisse Farbe und vollkommenen Metallglanz. Seine Zusammensetzung scheint eine wechselnde zu sein. Auch künstlich können Silberamalgame leicht dargestellt werden. Silberamalgam.

Versilberung.

Unedle Metalle, wie Kupfer, Messing u. a., werden zuweilen versilbert, d. h. mit einer Schichte von Silber überzogen, um ihnen Ansehen und Eigenschaften des Silbers zu geben. Versilberung.

Bei den sogenannten silberplattirten Waaren geschieht dies auf mechanischem Wege, indem der Ueberzug von Silberblech durch Pressen zwischen Walzen in Glühhitze bewerkstelligt wird.

Bei der eigentlichen Versilberung unterscheidet man die Feuerversilberung, die kalte Versilberung, und die galvanische Versilberung. Die Feuerversilberung besteht darin, dass auf die zu versilbernden Metalle ein Silberamalgam aufgetragen wird, und dieselben dann bis zur vollständigen Verflüchtigung des Quecksilbers erhitzt werden, wo dann das Silber darauf zurückbleibt. Die kalte Versilberung kann auf trockenem oder auf nassem Wege bewerkstelligt werden. Erstere besteht darin, auf die gereinigten Metallflächen ein Gemenge von Chlorsilber, Chlornatrium, Pottasche und Kreide einzureiben; bei der Versilberung auf nassem Wege werden die mit Salpetersäure gebeizten Metalle mit der Versilberungsflüssigkeit: eine Auflösung eines Gemenges von Chlorsilber, Chlornatrium und Weinstein, gekocht. Zur Versilberung auf galvanischem Wege benutzt man als Elektrolyten eine Auflösung von Cyansilber in Cyankalium.

Auch Glas kann versilbert werden. Die dazu dienende Versilberungsflüssigkeit ist eine ammoniakalische, mit kaustischem Kali oder Natron vermischte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, die, mit einer Lösung von Milchzucker in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur vermischt, das Silber auf sorgfältig gereinigte Glasflächen als Spiegel absetzt. Versilberung von Glas.

Digitized by Google

Platin.

Symb. Pt. Aeq. 99. Specif. Gewicht 21,5.

Das Platin kann in vier verschiedenen Zuständen erhalten werden: geschweisst, geschmolzen, als sogenannter Platinmohr und als Platinschwamm.

Eigenschaften

Die Eigenschaften des compacten Platins sind folgende:

a. des compacten Platins,

Das compacte Platin hat eine weisse, etwas ins Bläuliche ziehende Farbe, vollkommenen Metallglanz, und im geschweissten Zustande eine bedeutende Härte; im geschmolzenen Zustande aber ist es weisser und weicher, ebenso weich als es das reine Kupfer ist. Es ist im hohen Grade geschmeidig und zart, hämmerbar, schweissbar, und lässt sich zu sehr dünnen Drähten ausziehen. Eine nur sehr geringe Verunreinigung mit anderen Metallen beeinträchtigt seine Geschmeidigkeit aber bedeutend, so dass das käufliche, gewöhnlich iridiumhaltige, Platin viel spröder ist, wie vollkommen reines.

Das Platin gehört zu den strengflüssigsten Metallen, es schmilzt nicht in der Hitze des Schmiedeessenfeuers, eine Eigenschaft, die es als Material für Tiegel zu chemischem Gebrauche so ausserordentlich werthvoll macht. Es schmilzt aber mit Leichtigkeit in der Flamme des Knallgasgebläses, und über der Deville'schen Gebläselampe im Kalktiegel; über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich. In der Weissglühhitze, bei der es noch lange nicht schmilzt, lassen sich zwei Platinstücke zusammenschweissen. Das geschmolzene Platin zeigt im Augenblicke des Erstarrens die bereits beim Silber erwähnte Erscheinung des Spratzens.

An der Luft verändert sich das Platin nicht, und hat überhaupt eine sehr geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff. Auch in der stärksten Hitze oxydirt es sich an der Luft nicht, vermag auch das Wasser in keiner Weise zu zersetzen, und wird weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure, noch endlich von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure im Geringsten angegriffen.

Dies ist ein weiterer Grund für den hohen Werth von Platingefässen für die praktische Chemie, und deshalb dampft man z. B. die englische Schwefelsäure in Platinkesseln ein, verwendet solche Kessel bei der Scheidung des Silbers in den Münzscheidereien, u. s. w.

Von Königswasser aber wird das Platin leicht und vollständig aufgelöst.

Von Kali-, Natron- und Lithionhydrat, sowie von Chlorlithium wird das Platin ziemlich stark angegriffen, noch mehr von einem Gemenge von Salpeter und Kalihydrat. Auch eine Mischung von Kieselerde und Kohle greift Platingefässe stark an, indem sich dabei sprödes Kieselplatin bildet. Das in Kohlentiegeln geschmolzene Platin nimmt aus diesen Kohlenstoff und Silicium auf, und wird dadurch sehr spröde.

Digitized by Google

Es ist dies wegen der Vorsicht beim Gebrauch der Platintiegel wichtig zu wissen, und man darf aus diesem Grunde Platin nicht zwischen Kohlen erhitzen.

b. des fein vertheilten Platins. Platinmohr.

Mit dem Namen Platinmohr bezeichnet man Platin im Zustande ausserordentlich feiner Vertheilung, wie man es durch Reduction gewisser Verbindungen desselben auf nassem Wege erhält. Der Platinmohr ist ein kohlschwarzes schweres Pulver, welches stark abfärbt, und durch Druck weisse Farbe und Metallglanz annimmt. Es gibt verschiedene Methoden seiner Darstellung. Eine der am häufigsten angewandten besteht darin, eine Lösung von Platinchlorür in Kalilauge mit Alkohol zu vermischen. Auch durch Reduction von Platinchlorid mittelst Zinks, oder mittelst Zuckers und kohlensauren Natrons wird es nicht selten dargestellt.

Platinschwamm.

In der Form von Platinschwamm stellt das Platin eine graue, schwammige, weiche Masse dar, welche in Weissglühhitze und bei starkem Druck sich zu einer compacten Masse zusammenschweissen lässt, und unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Man erhält das Platin in dieser Form durch Glühen von Ammoniumplatinchlorid.

Das Platin im feinvertheilten Zustande, als Platinmohr und als Platinschwamm, besitzt ein beträchtliches Absorptionsvermögen für Gase, und namentlich für Sauerstoff. 1 Volumen Platinmohr kann mehrere 100 Volumina Sauerstoff in seinen Poren verdichten. Diese Absorption scheint aber zugleich von einer wenigstens theilweisen Verwandlung dieses Sauerstoffs in die allotropische Modification desselben, welche wir Ozon oder activen Sauerstoff nennen, begleitet zu sein, denn das feinzertheilte Platin besitzt die Fähigkeit, Oxydationswirkungen der energischsten Art schon bei gewöhnlicher Temperatur hervorzurufen. So bewirkt es die Verbrennung des Wasserstoffs, des Knallgases, die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, des Ammoniaks zu Salpetersäure, des Weingeistes zu Essigsäure, in letzterem Falle nicht selten unter Entflammung. Aber auch dem Platin im compacten Zustande, als Blech oder Draht, kommt, wenngleich nicht in dem hohen Grade, diese Fähigkeit zu. So kann man z. B. Ammoniak, welches sich in einer Flasche, den Boden derselben gerade bedeckend, befindet, dadurch sehr rasch in salpetrigsaures Ammoniak verwandeln, dass man in die Flasche einen zu einer Spirale aufgewickelten dicken Platindraht erhitzt wiederholt einführt, und ebenso kann man Aether auf diese Weise nicht allein allmählich oxydiren, sondern auch nachweisen, dass in diesem Falle der Sauerstoff der in der Flasche enthaltenen Luft wirklich activ wird, denn Jodkaliumkleister wird darin sofort aufs tiefste gebläut. Gibt man auf den Boden der Flasche etwas Wasser und Aether, führt wiederholt die glühende Platinspirale ein, und schüttelt, so nimmt alsbald auch das Wasser, indem es das Ozon aufnimmt, die Fähigkeit an, Jodkaliumstärke zu bläuen. Auf der gleichen Ursache beruht das Phänomen, welches die Davy'sche Glühlampe darbietet.

Davy'sche Glühlampe.

Bringt man in der in Fig. 143 versinnlichten Weise über dem Dochte einer gewöhnlichen mit einem Gemenge von Alkohol und Aether gespeisten Weingeistlampe eine Spirale von sehr dünnem Platindraht an, zündet hierauf die Lampe an, und löscht sie, wenn die Spirale glüht, rasch aus, so fährt letztere fort zu glühen, indem sich dabei das Gemenge von Alkohol und Aether fortwährend oxydirt, und zwar unter einer Wärmeentwickelung, die hinreicht, um das Platin glühend zu erhalten.

Fig. 143.

Fig. 144.

Man kann diesen Versuch auch in der Fig. 144 versinnlichten Weise modificiren. Am Boden des Kelchglases befindet sich etwas Aether. Die an einer Pappscheibe befestigte Platinspirale wird zum Rothglühen erhitzt, und dann mittelst der Pappscheibe, die nicht luftdicht schliessen darf, auf das Glas aufgesetzt. Die Spirale fährt fort zu glühen.

Alle diese Erscheinungen zeigen, dass der Grund der energisch oxydirenden Wirkungen des Platins, wobei es selbst keine Veränderung erleidet, nicht allein in der sauerstoffabsorbirenden Kraft desselben im feinvertheilten Zustande liegen könne, da auch dichtes Platin ähnliche Wirkungen ausübt, und überdies eine blosse Verdichtung des Sauerstoffs seine so sehr gesteigerten Affinitäten nicht genügend zu erklären vermöchte. Die wichtigen Beobachtungen, die von Schönbein über die Bildungsweisen des Ozons gemacht wurden, lassen keinem Zweifel Raum, dass das Platin in der That die Fähigkeit besitze, den gewöhnlichen Sauerstoff in Ozon zu verwandeln; sie ergeben aber ferner noch, dass es als Platinmohr mit anderen Körpern die Eigenschaft theilt, bereits vorhandenen activen Sauerstoff in seiner Wirkung zu steigern.

Man hat früher diese merkwürdigen Wirkungen des Platins, bei welchen es selbst nicht verändert wird, als durch seine blosse Gegenwart in geheimnissvoller Weise hervorgerufen angesehen, und sie katalytische oder Contactwirkungen genannt. Was nun seine oxydirenden Wirkungen anbetrifft, so ist durch die Entdeckung einer allotropischen Modification des Sauerstoffs und das Studium seiner Bildungsweisen der Schleier etwas gelüftet. Noch zu erklären bleibt aber eine andere Wirkung des Platins, die, bei höherer Temperatur die Bildung von Ammoniak aus Stickoxyd und Wasserstoff zu vermitteln. Platinmohr und Platinschwamm verlieren mit der Zeit ihre Wirksamkeit, sie können sie aber, ersterer durch Reinigung mit Salpetersäure, und letzterer durch Ausglühen wieder erlangen.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Platin gehört zu den sehr seltenen Metallen. Es findet sich in der Natur nur gediegen, aber gewöhnlich nicht rein, sondern mit Palladium, Iridium, Ruthenium, Rhodium und Osmium, welche Metalle stete Begleiter des Platins sind und daher auch Platinerzmetalle genannt werden, zuweilen auch mit Eisen und Kupfer gemengt vor. Es stellt meist kleine stahlgraue, metallglänzende Körner dar, ist aber

Digitized by Google

auch schon in Stücken von der Grösse eines Taubeneies und darüber und von einem Gewichte von 10 und 20 Pfund aufgefunden. Die Hauptplatinlager sind in Russland am Ural, in Nord- und Südamerika (Californien und Brasilien namentlich), ferner auf Borneo und Domingo. In den Platinsandlagern findet es sich gewöhnlich auch noch von Gold, Silber und anderen Mineralien, wie Chromeisen, Titaneisen, begleitet.

Der Goldsand der Flüsse, auch Europas, ist ebenfalls meist platinhaltig; wie überdies Pettenkofer gezeigt hat, ist auch alles nicht aus Scheidereien stammende Silber (vergl. S. 517) platinhaltig, so dass also das Platin, obgleich spärlich vorkommend, ein sehr weit verbreitetes Metall ist. Der Platingehalt der Platinerze schwankt zwischen 73 — 86 Proc.

Gewinnung. Man konnte das Platin bisher nur auf nassem Wege im Grossen von den selbes begleitenden Metallen trennen. Die auf mechanischem Wege möglichst gereinigten Erze werden nämlich mit Königswasser behandelt, wobei ein grosser Theil der fremden Metalle ungelöst zurückbleibt, während das Platin in Lösung geht. Die gesättigte Platinlösung wird mit einer concentrirten Salmiaklösung vermischt, wodurch der grösste Theil des Platins als Ammoniumplatinchlorid gefällt wird. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag hinterlässt geglüht das Platin als Platinschwamm. Der Platinschwamm wird unter Wasser fein zerrieben, unter einer starken Presse zu einem Kuchen zusammengepresst und dieser, bis zur Weissgluth erhitzt, durch Hämmern in compactes Platin verwandelt. Gewinnung.

Geschichtliches. Das Platin ist erst seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt. Um diese Zeit wurde es in dem goldhaltigen Sande mehrerer Flüsse Südamerikas gefunden und wegen seines silberähnlichen Aussehens Platina, von dem Spanischen *plata*, Silber, genannt. Wood brachte es 1741 nach Europa. Als eigenthümliches Metall wurde es zuerst von Wollaston und Scheffer erkannt und beschrieben. Um das nähere Studium desselben und seiner Verbindungen haben sich vorzugsweise Tennant, Wollaston, Berzelius und Döbereiner verdient gemacht. Geschichtliches.

Das Platin ist ein für den Chemiker unentbehrliches Metall. Es wird für chemische Zwecke in der Form von Blechen, Drähten, Schmelztiegeln, Retorten, Schalen, Löffeln, Spateln u. s. w. gebraucht, und kann in seiner Anwendung wegen seiner Strengflüssigkeit, seiner Festigkeit und seiner Fähigkeit, von den stärksten einfachen Säuren nicht angegriffen zu werden, bisher durch kein anderes Metall ersetzt werden. Seines Werthes als edlen Metalls halber wurden in Russland daraus Münzen geprägt, und wird es noch gegenwärtig zu Schmuck- und Galanteriewaaren verarbeitet. In der Form von Platinschwamm ist es bekanntlich der wesentlichste Bestandtheil der Döbereiner'schen Feuerzeuge (vergl. S. 105). Sein Preis liegt zwischen dem des Goldes und Silbers. Zu chemischen Geräthen wird es vorzugsweise in Paris verarbeitet. Eine der bekanntesten Fabriken ist die von Desmoutis et Chapuis in Paris. Anwendungen des Platins.

Digitized by Google

Verbindungen des Platins mit Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Platins bekannt. Keines von ihnen kann aber auf directem Wege erhalten werden.

Diese Oxyde sind:

		Platin		Sauerstoff
PtO	= Platinoxydul . . .	99	:	8
PtO_2	= Platinoxyd	99	:	16

Sie sind ebenso wie ihre Verbindungen in der Hitze und durch reducirende Agentien leicht zersetzbar.

Platinoxydul: PtO.

Platinoxydul und Platinoxydulsalze.

Graues bis dunkelviolettes Pulver. Sein Hydrat: PtO, HO, schwarz, in Kali mit brauner Farbe löslich. Mit Säuren die Platinoxydulsalze bildend, die noch wenig studirt sind. Beim Glühen werden sie in metallisches Platin verwandelt.

Platinoxyd: PtO_2.

Platinoxyd und Platinoxydsalze.

Schwarzes Pulver. Das Platinoxydhydrat: $PtO_2, 2HO$, rostfarben und dem Eisenoxydhydrat ähnlich. Bildet mit Säuren die Platinoxydsalze. Dieselben sind gelb oder braun, röthen Lackmus, schmecken schrumpfend und lassen beim Glühen metallisches Platin zurück. Durch reducirende Agentien wird aus ihren Auflösungen metallisches Platin in Gestalt eines schwarzen Pulvers gefällt. Schwefelwasserstoff fällt aus ihnen schwarzes Schwefelplatin.

Das Platinoxydul erhält man durch Reduction des Platinchlorürs durch Kali, seine Salze durch Auflösen des Hydrats in den betreffenden Säuren.

Das Platinoxyd stellt man durch Glühen des Platinoxydhydrats dar, und dieses erhält man durch Fällung des salpetersauren Platinoxyds durch Kali. Die Platinoxydsalze werden durch Zersetzung des Platinchlorids durch gewisse Salze der betreffenden Säuren mittelst doppelter Affinität dargestellt.

Die Verbindungen des Platins mit Sauerstoff bieten wenig Interesse dar, und sind auch noch wenig studirt. Die Veränderung, welche Platingefässe durch Einwirkung von kaustischen Alkalien in Rothglühhitze erleiden, rührt von einer oberflächlichen Bildung von Oxyd her.

Verbindungen des Platins mit Chlor. Haloidsalze des Platins.

Die Verbindungen des Platins mit Chlor sind den Oxyden proportional zusammengesetzt, nämlich:

Digitized by Google

$PtCl$ = Platinchlorür.
$PtCl_2$ = Platinchlorid.

Platinchlorür: $PtCl$.

Platinchlorür.

Dunkelgraugrünes, in Wasser unlösliches Pulver, in Salzsäure löslich. Zersetzt sich beim Erhitzen in Chlorgas und Platin und gibt, in Kali gelöst und mit Alkohol vermischt, Platinmohr. Wird durch Königswasser in Platinchlorid verwandelt.

Man erhält das Platinchlorür durch vorsichtiges Erhitzen des Chlorids.

Platinchlorid: $PtCl_2$.

Platinchlorid.

Das Platinchlorid stellt eine zerfliessliche, dunkelrothbraune Masse dar, welche sich in Wasser mit schön rothgelber Farbe löst. Die Lösung röthet Lackmus, schmeckt adstringirend und färbt die Haut braunschwarz. Auch in Alkohol und Aether ist das Platinchlorid löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen verwandelt es sich in Platinchlorür, stärker erhitzt, zerfällt es in Chlor und Platin.

Man erhält das Platinchlorid durch Auflösen von Platin in Königswasser und Abdampfen der Lösung zur Trockne. Die Auflösung des Platinchlorids ist die in den Laboratorien zur Nachweisung und Bestimmung des Kalis und Ammoniaks angewendete Platinlösung.

Verbindungen des Chlorplatins mit anderen Chlormetallen. — Chlorplatin-Doppelsalze.

Platinchlorür und Platinchlorid vereinigen sich leicht mit anderen Chlormetallen, namentlich aber mit Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium zu Doppelverbindungen, von denen die des Platinchlorids mit Chlorammonium und Alkalien eine besondere Erwähnung verdienen.

Kaliumplatinchlorid: $PtCl_2$, KCl.

Kalium platinchlorid.

Diese Verbindung fällt aus einer concentrirten Platinchloridauflösung auf Zusatz eines Kalisalzes in Gestalt eines schön citronengelben, schweren krystallinischen Pulvers nieder, welches unter dem Mikroskop sich aus kleinen Octaëdern bestehend erweist. Ist in Wasser, wenngleich schwierig, löslich und krystallisirt aus der wässrigen Lösung in pomeranzengelben Octaëdern. In Weingeist ist es unlöslich. Beim Erhitzen wird es zersetzt und hinterlässt ein Gemenge von Chlorkalium und metallischem Platin. Wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung bedient man sich des Platinchlorids zur Nachweisung des Kalis. Wenn aber die Kalilösungen sehr verdünnt sind, so bewirkt Platinchlorid darin keinen

Digitized by Google

Niederschlag, da eben das Kaliumplatinchlorid in vielem Wasser löslich ist. Werden aber die mit Platinchlorid versetzten Kalilösungen im Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, so bleibt alles Kali als Kaliumplatinchlorid ungelöst zurück. Diese Verhältnisse benutzt man auch zur quantitativen Bestimmung des Kalis.

Das Natriumplatinchlorid: $PtCl_2$, NaCl, ist in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen löslich. Aus einem Gemenge von Kali- und Natronsalzen fällt daher Platinchlorid nur das Kali. Dieses Verhalten benutzt man zur Unterscheidung und Trennung von Kali und Natron.

Ammoniumplatinchlorid: $PtCl_2$, NH_4Cl.

Platinsalmiak.

Ammoniumplatinchlorid.

Diese Verbindung wird aus Platinchloridlösungen durch Salmiak und andere Ammoniaksalze als schön gelber krystallinischer schwerer Niederschlag gefällt, der mit Ausnahme einer etwas helleren Farbe von dem Kaliumplatinchlorid durch seine Beschaffenheit nicht zu unterscheiden ist; wie letzteres, krystallisirt das Ammoniumplatinchlorid in Octaëdern und ist in Wasser ziemlich löslich, unlöslich dagegen in Alkohol und Aether. Das Ammoniumplatinchlorid hinterlässt beim Glühen Platin als sogenannten Platinschwamm, und es ist deshalb die Darstellung dieser Verbindung der Ausgangspunkt für die Darstellung des Platins.

Man benutzt das Verhalten der Ammoniaksalze gegen Platinchlorid zur Erkennung und quantitativen Bestimmung des Ammoniaks.

Platinbasen.

Platinbasen.

Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür entstehen sehr merkwürdige, Stickstoff, Wasserstoff und Platin enthaltende Verbindungen, die starke Basen darstellen, und in ihrem ganzen Charakter, und namentlich in ihren Verbindungen mit Säuren, die grösste Analogie mit Ammoniak zeigen. Ihre Constitution ist trotz zahlreicher Untersuchungen noch nicht mit Sicherheit festgestellt und die Ansichten darüber sind unter den Chemikern noch sehr getheilt. Auch bezüglich ihrer Nomenclatur herrscht wenig Uebereinstimmung, es wird daher genügen, anzuführen, dass man die Constitution dieser Verbindungen gewöhnlich nach der Substitutions- und Typentheorie deutet, welche erst in der organischen Chemie näher erörtert werden können. Eine der hierher gehörigen Verbindungen erhält man, wenn man Platinchlorür längere Zeit mit kaustischem Ammoniak kocht. Aus der Lösung scheidet sich beim Verdunsten eine Verbindung in blassgelben Krystallen ab, deren empirische Formel

$$N_2H_5Pt, HCl$$

Digitized by Google

ist. Man nennt sie chlorwasserstoffsaures Platinamin oder Chlorplatinammonium. Durch Digestion mit Silberoxyd bildet sich Chlorsilber und Platinamin: N_2H_5Pt, 2 HO. Das Chlorplatinammonium kann man als Chlorammonium betrachten, in dem 1 Aeq. Wasserstoff durch Platin und ein zweites Aequivalent Wasserstoff durch 1 Aeq. Ammonium vertreten ist.

Chlorammonium

$$N\begin{cases}H\\H\\H\\H\end{cases}, Cl$$

Chlorplatinammonium

$$N\begin{cases}H\\H\\Pt\\NH_4\end{cases}, Cl$$

Das Platinamin wäre das Oxydhydrat dieses substituirten Ammoniums:

Ammoniumoxydhydrat

$$N\begin{cases}H\\H\\H\\H\end{cases}O + HO$$

Platinamin

$$N\begin{cases}H\\H\\Pt\\NH_4\end{cases}O, HO$$

Das Platinamin ist eine starke dem Ammoniak höchst ähnliche Base, welche in Wasser leicht löslich und fast so ätzend wie Kali ist. Mit Säuren bildet es wohlcharakterisirte, in ihrem Typus und Verhalten den Ammoniaksalzen ähnliche Salze.

Wird das Platinamin erhitzt, so verliert es 1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Ammoniak, und verwandelt sich in eine neue Base, das Platiniak: NH_3PtO, die mit Säuren ebenfalls krystallisirte Salze bildet.

Platin und Schwefel.

Die Verbindungen des Platins mit Schwefel sind den Oxyden proportional zusammengesetzt, nämlich:

PtS = Platinsulfür,
PtS_2 = Platinsulfid.

Sie bieten kein besonderes Interesse dar.

Legirungen des Platins.

Platinlegirungen.

Das Platin legirt sich mit den meisten Metallen sehr leicht; die meisten dieser Legirungen sind leicht schmelzbar und man darf daher in Platingefässen Metalle, oder Verbindungen, woraus sich Metalle leicht reduciren können, nicht zum Glühen erhitzen. Eine Legirung von Platin und Rhodium ist sehr geschmeidig, höchst strengflüssig, und wird von Königswasser nicht angegriffen; sie eignet sich daher sehr zur Anfertigung chemischer Geräthschaften.

Palladium.

Symb. Pd. Aeq. 53. Specif. Gewicht 11,8.

Eigenschaften.

Dem Platin in Farbe und Geschmeidigkeit sehr ähnliches Metall. Wie dieses sehr strengflüssig, doch um etwas leichter mittelst der Deville'schen Lampe schmelzbar. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich unter Ausstossung grünlicher Dämpfe. Beim Erhitzen an der Luft läuft es stahlblau an.

In Bezug auf Oxydationsfähigkeit steht es dem Silber sehr nahe. Es löst sich in Salpetersäure auf, in Jodwasserstoffsäure und in Königswasser. Auch von erhitzter Schwefelsäure wird es angegriffen.

Vorkommen.

Vorkommen. Steter Begleiter des Platins in den Platinerzen. Auch in einem Golderze Brasiliens: *Ouro poudre* (faules Gold) kommt es vor. In Europa ist es bis jetzt nur bei Tilkerode im Harze mit Gold und Selenblei gefunden worden.

Gewinnung.

Gewinnung. Das in den Handel kommende Palladium wird aus dem Golderze Brasiliens gewonnen.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Palladium wurde 1803 von Wollaston im Platinerz entdeckt.

Verbindungen des Palladiums.

Die Verbindungen des Palladiums sind den Platinverbindungen sehr ähnlich.

Seine Oxyde sind:

PdO = Palladiumoxydul,
PdO_2 = Palladiumoxyd.

Beide für sich durch Erhitzen reducirbar.

Palladiumoxydul.

Das Palladiumoxydul ist eine schwarze, metallglänzende Masse; verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrat, mit Säuren zu den Palladiumoxydulsalzen. Sie sind braun oder roth gefärbt, ebenso ihre Auflösungen, und aus letzteren wird das Palladium leicht reducirt. Das salpetersaure Palladiumoxydul wird als Reagens auf Jodmetalle, aus welchen es schwarzes Palladiumjodür fällt, angewendet.

Palladiumoxyd.

Das Palladiumoxyd ist ebenfalls schwarz, bildet mit Säuren keine bestimmten Salze und entwickelt mit Salzsäure Chlor.

Palladium und Chlor.

Die Verbindungen des Palladiums mit Chlor sind den Oxyden proportional.

$PdCl$ = Palladiumchlorür.
$PdCl_2$ = Palladiumchlorid.

Das Chlorid erhält man durch Auflösen des Metalls in Königswasser, das Chlorür durch vorsichtges Erhitzen des Chlorids; Chlorür

Digitized by Google

und Chlorid vereinigen sich mit anderen Chlormetallen, namentlich mit Chloralkalimetallen zu Doppelverbindungen, die den correspondirenden Platinverbindungen analog sind (Kalium- und Ammonium-Palladiumchlorid).

Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Palladiumchlorür entstehen den Platinbasen analoge basische Verbindungen: die Palladamine.

Iridium.

Symb. Ir. Aeq. 99. Specif. Gewicht 15,93.

Eigenschaften.

Graues, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmendes Pulver oder zusammengesinterte Masse. Ist das strengflüssigste aller Platinerzmetalle und kann nur mittelst des Deville'schen Gebläses, und auch da nur schwierig, geschmolzen werden. Geschmolzen dem Platin ähnlich, jedoch spröde.

Das Iridium ist in allen Säuren, und selbst in Königswasser unlöslich, es oxydirt sich aber beim Glühen an der Luft, und namentlich beim Schmelzen mit Kali und Salpeter. Mit Chlornatrium gemengt, und in Chlorgas geglüht, verwandelt es sich in Chlorid.

Das Iridium ist stets Begleiter des Platins in den Platinerzen, findet sich ferner mit Osmium legirt als Osmium-Iridium in zinnweissen, metallglänzenden Körnern, und endlich als gediegenes, aber immer platinhaltiges Iridium in tesseralen Krystallen oder Körnern von 23 specif. Gewicht.

Das natürlich vorkommende unreine Iridium ist der schwerste Körper.

Das natürlich vorkommende platinhaltige Iridium ist der schwerste aller bekannten Körper, und macht es wahrscheinlich, dass das specifische Gewicht des compacten reinen Iridiums höher sei, wie das oben angegebene des pulverförmigen.

Man gewinnt es aus den Platinrückständen.

Es wurde 1803 von Tennant entdeckt.

Verbindungen des Iridiums.

Verbindungen des Iridiums.

Dieselben sind im Ganzen noch wenig studirt, und bieten auch für den Zweck dieses Lehrbuches kein Interesse dar.

Die Oxyde des Iridiums sind:

$$IrO = \text{Iridiumoxydul},$$
$$Ir_2O_3 = \text{Iridiumsesquioxyd},$$
$$IrO_2 = \text{Iridiumoxyd}.$$

Die Chlorverbindungen sind den Oxyden proportional zusammengesetzt. Die Lösungen seiner Verbindungen sind schwarzbraun, oder dunkelpurpurroth.

Digitized by Google

Das käufliche und zu chemischen Geräthschaften verarbeitete Platin ist häufig iridiumhaltig, und dann weniger zähe und geschmeidig, was zu beachten ist.

Ruthenium und Rhodium.

Symb. Ru. und Rh. Aeq. 52 und 52. Specif. Gewicht vom Ruthenium nicht bekannt, vom Rhodium = 11.

Eigenschaften.

Das 1843 von Claus entdeckte Ruthenium ist dem Iridium sehr ähnlich, seine Verwandtschaft zum Sauerstoff ist aber bedeutender. Es hat vier Oxydationsstufen.

Kommt in den Platinerzen vor.

Das Rhodium, 1804 von Wollaston entdeckt, ist dem Platin in vielen Beziehungen ähnlich, es ist aber strengflüssiger wie dieses, etwas weniger weiss wie Silber, vollkommen metallglänzend und ebenso dehnbar und hämmerbar wie Silber. In Säuren und Königswasser ist es unlöslich, oxydirt sich aber beim Erhitzen an der Luft.

Seine Verbindungen bieten kein besonderes Interesse dar.

Die Auflösung des Rhodiumchlorids ist rosenroth.

Kommt im rothen Platin vor.

Eine Legirung des Platins mit Rhodium mit etwa 30 Proc. des letzteren dürfte in der nächsten Zukunft zu chemischen Gefässen Anwendung finden.

Osmium.

Symb. Os. Aeq. 100. Specif. Gewicht = 10.

Eigenschaften.

Das Osmium stellt dünne, grauschwarze, metallisch glänzende Blättchen, oder eine dichte eisenschwarze Masse dar. Das Osmium ist vollkommen unschmelzbar, da es bei sehr hoher Temperatur, bevor es noch schmilzt, sich verflüchtigt. Die Temperatur, bei welcher sich das Osmium verflüchtigt, ist etwa die, bei der das Platin verdampft. An der Luft erhitzt, verbrennt es schon in schwacher Glühhitze zu Osmiumsäure, ein sehr flüchtiger Körper von charakteristischem Geruch. Auch von Salpetersäure und Königswasser wird das Osmium zu Osmiumsäure oxydirt.

Das Osmium ist ein steter Begleiter des Platins, kommt namentlich auch als Osmium-Iridium vor, wird aus diesem oder den Platinrückständen gewonnen, und wurde 1803 von Tennant entdeckt.

Verbindungen.

Von den Verbindungen des Osmiums sind zunächst die mit Sauerstoff erwähnenswerth. Das Osmium hat drei Oxyde:

OsO = Osmiumoxydul,
OsO_2 = Osmiumoxyd,
OsO_4 = Osmiumsäure.

Die Osmiumsäure: OsO_4, bildet farblose, glänzende Nadeln, die erhitzt schmelzen und sich verflüchtigen. Sie besitzt im dampfförmigen Zustande einen durchdringenden Geruch, und greift die Respirationsorgane heftig an. In Wasser ist sie löslich, und aus ihrer Auflösung fällt metallisches Osmium bei Einwirkung der meisten reducirenden Agentien nieder. Osmiumsäure.

Das Osmium bildet ferner mit Chlor dem Oxydul und Oxyd proportionale Verbindungen.

Gold.

Symb. Au. Aeq. 196. Specif. Gewicht 19,5.

Das Gold besitzt im compacten Zustande eine charakteristisch gelbe Farbe, ausgezeichneten Glanz, einen hohen Grad von Politurfähigkeit, ist ziemlich weich, und von allen bekannten Metallen das geschmeidigste. Es ist zu Blättchen auszuschlagen, deren Dicke nur $^1/_{20000}$ Linie beträgt, und die Licht mit grüner Farbe durchlassen, und es lässt sich zu so feinen Drähten ausziehen, dass ein 500 Fuss langer feinster Golddraht nur einen Gran wiegt. Das Gold ist strengflüssig, aber viel weniger wie Platin. Es schmilzt etwas schwerer wie Kupfer, über seinen Schmelzpunkt aber erhitzt, verflüchtigt es sich merklich. Eigenschaften.

Das Gold kann in Würfeln oder Octaëdern krystallisirt erhalten werden, wenn man es geschmolzen langsam abkühlen lässt.

Im feinvertheilten Zustande stellt es ein braunes Pulver dar.

Das Gold hat zum Sauerstoff sehr geringe Affinität, es verbindet sich bei keiner Temperatur direct damit, und vermag auch das Wasser nicht zu zersetzen. An der Luft, wenn es rein ist, verändert es sich in keiner Weise, es wird weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure und Schwefelsäure angegriffen, von Königswasser aber leicht zu Chlorid gelöst. Von Chlor und Brom wird es schon in der Kälte lebhaft angegriffen, und daher auch von Salzsäure bei Gegenwart von Mangansuperoxyd aufgelöst. Auch von Flusssäure und schmelzenden Alkalien wird es nicht angegriffen.

Vorkommen. Das Gold kommt meist gediegen in der Natur vor, doch findet es sich auch in Verbindungen mit anderen Metallen. Die wichtigsten und reichhaltigsten Lager von gediegenem Golde sind in Südamerika, Sibirien (am Ural- und Altaigebirge), Californien und Australien. Von diesen sind die australischen wohl die reichhaltigsten. Das Gold kommt hier im Quarzsande vor, und zwar in kleinen Blättchen oder abgerundeten Körnern, doch hat man am Ural ein Mal einen 72 Pfund schweren Goldklumpen gefunden. Vorkommen.

Auch der Sand sehr vieler Flüsse ist goldhaltig, so unter anderen der Sand des Rheins, der Donau, der Isar, des Inns. Natürlich vorkommendes gediegenes Gold ist gewöhnlich etwas silberhaltig. Ausserdem kommt es namentlich mit Tellur in Siebenbürgen, und mit Silber und Palladium legirt in Brasilien vor. Es ist endlich in geringeren Mengen in gewissen hüttenmännisch verarbeiteten Schwefelmetallen, im Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies u. dgl. enthalten. Dass es einen constanten Bestandtheil alter grober Silbermünzen ausmacht, wurde bereits weiter oben erwähnt.

Gewinnung.

Gewinnung. Die Gewinnung des Goldes ist, insofern sie sich auf gediegenes, in Blättchen und Körnern vorkommendes Gold bezieht, eine rein mechanische Operation. Das in Bleierzen immer gleichzeitig mit Silber vorkommende Gold wird gleichzeitig mit ersterem abgetrieben. Aus goldhaltigem Silber gewinnt man ersteres durch den bereits oben beim Silber beschriebenen Affinirungsprocess, indem man nämlich das goldhaltige Silber in concentrirter heisser Schwefelsäure löst, wobei das Gold ungelöst zurückbleibt, oder durch die Quartation oder Quartscheidung: Silber von mindestens $^1/_4$ Goldgehalt (daher der Name Quartscheidung) wird in heisser Salpetersäure aufgelöst, wobei ebenfalls das Gold zurückbleibt, und das Silber als salpetersaures Silberoxyd sich ausscheidet. Silberhaltiges Gold, d. h. Silber mit sehr vorwaltendem Gold, wird in Königswasser gelöst, wobei das Silber als Chlorsilber zurückbleibt. Aus der Auflösung wird das Gold durch Eisenvitriol niedergeschlagen.

Bei sehr goldarmen Erzen, den goldhaltigen Arsenikabbränden u. dgl., hat man mit Erfolg versucht, das Gold durch Chlorwasser oder eine Mischung von Chlorkalk und Salzsäure auszuziehen.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Gold ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Die künstliche Darstellung dieses Metalls war das Hauptziel der Alchymisten. Sie kannten schon das Knallgold und das Goldchlorid, und im Anfange des achtzehnten Jahrhunderts schon wurde der Goldpurpur zur Darstellung des rothen Glases angewendet.

Verbindungen des Goldes mit Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Goldes bekannt, nämlich:

		Gold		Sauerstoff
AuO	= Goldoxydul . . .	196	:	8
AuO_3	= Goldoxyd	196	:	24.

Keines dieser Oxyde kann auf directe Weise dargestellt werden, und beide sind für sich in der Hitze reducirbar.

Goldoxydul.

Goldoxydul: AuO, ist ein dunkelviolettes Pulver, welches durch Erhitzen reducirt wird, Salzsäure zerlegt es in metallisches Gold und Goldchlorid. Mit Säuren bildet es keine wohlcharakterisirten Salze.

Digitized by Google

Das Goldoxydul entsteht bei der Zersetzung des Goldchlorürs mit Kalilauge.

Goldoxyd: $Au O_3$, ist ein braunes Pulver, sich in der Hitze und theilweise schon am Lichte reducirend, ebenso durch viele andere reducirende Agentien. Mit Säuren verbindet es sich nur schwierig, leichter mit Basen. In letzteren Verbindungen spielt es die Rolle einer Säure. Man erhält es durch Vermischen einer Auflösung von Goldchlorid mit kohlensaurem Natron bis zur Neutralisation und Kochen. Goldoxyd.

Verbindungen des Goldes mit Chlor.

Sie sind den Oxyden proportional zusammengesetzt.

Die wichtigste dieser Verbindungen ist das

Goldchlorid: $Au Cl_3$. Diese Chlorverbindung ist in der gewöhnlichen durch Auflösung des Metalls in Königswasser erhaltenen Goldauflösung enthalten. Das Goldchlorid ist eine zerfliessliche, gelbbraune Masse, die in Wasser mit charakteristischer gelbrother Farbe und auch in Alkohol und Aether löslich ist. Wird die Auflösung des Goldes in Königswasser langsam verdunstet, so erhält man lange, gelbe, nadelförmige Krystalle, wie es scheint eine Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoffsäure. Goldchlorid

Beim vorsichtigen Erhitzen verliert das Goldchlorid einen Theil des Chlors, und verwandelt sich in das gelblichweisse Goldchlorür: $Au Cl$, bei stärkerer Hitze zerfällt es in Gold und Chlorgas.

Die Auflösung des Goldchlorids färbt die Haut dunkelpurpurfarben, und es wird aus ihr durch die meisten reducirenden Agentien das Gold als braunes Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt, gefällt, so durch Phosphor, phosphorige, schweflige und salpetrige Säure, Eisen, Kupfer und andere Metalle, Eisenvitriol und organische Substanzen. Auf der Reduction des Goldes aus seinen Auflösungen durch Eisenvitriol beruht die Darstellung chemisch reinen Goldes aus kupferhaltigem. Man löst das käufliche Gold in Königswasser auf, dampft ab, nimmt in Wasser auf und setzt Eisenvitriollösung zu, wodurch alles Gold als braunes Pulver gefällt wird. Mit den meisten übrigen Chlormetallen bildet das Goldchlorid Doppelhaloidsalze, die löslich, von gelber Farbe und krystallisirbar sind.

Das Goldchlorid bildet sich bei Einwirkung des Chlorgases auf Gold, und beim Auflösen des Metalls in Königswasser. Letztere Darstellungsweise ist die gewöhnliche.

Von den Verbindungen des Goldes sind noch besonders zu erwähnen:

Schwefelgold, ein in Schwefelkalium leicht lösliches schwarzes Pulver, welches durch Zersetzung von Chlorgold mit Schwefelwasserstoffgas erhalten wird. Schwefelgold.

Digitized by Google

Tellurgold. Tellurgold findet sich in Verbindung mit Tellursilber im Mineralreiche als Schrifterz, nach der Formel $AgTe, 2AuTe_3$ zusammengesetzt, vorzugsweise in Siebenbürgen. Tellurgold enthaltende Mineralien sind ferner das Weisstellurerz (Au, Ag, Pb, Te und S) und das Blättertellur (Au, Ag, Cu, Pb, Te und S), beide ebenfalls in Siebenbürgen vorkommend.

Knallgold. Knallgold stellt ein olivengrünes Pulver dar, welches man durch Einwirkung von Ammoniak auf Goldchlorid oder Goldoxyd erhält. Es explodirt durch Stoss, Reibung oder Erhitzen mit grosser Gewalt. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Nach Einigen wäre das Knallgold $AuO_3, 2NH_3$, nach Anderen enthielte es Stickstoffgold.

Goldpurpur. Goldpurpur. Man versteht unter dieser Bezeichnung ein Gold Zinn und Sauerstoff enthaltendes Präparat, welches in der Porzellan- und Glasmalerei zur Erzeugung rother Farben und zur Darstellung des schönen Rubinglases Anwendung findet. Ueber die Constitution dieses Körpers ist man, da er nach verschiedenen Bereitungsweisen von verschiedener Zusammensetzung erhalten wird, noch nicht im Klaren. Er stellt ein violettfarbenes Pulver dar, und wird durch Fällung der Goldchloridlösung mittelst Zinnchlorür, oder durch Behandlung einer Legirung von Gold, Zinn und Silber mit Salpetersäure dargestellt.

Legirungen des Goldes.

Das Gold legirt sich mit den meisten Metallen sehr leicht, und bildet namentlich auch mit Quecksilber bei directer Einwirkung Amalgame. Die praktisch wichtigsten Legirungen des Goldes sind aber die mit Silber und Kupfer.

Das Gold findet nämlich in reinem Zustande keine Verwendung zur Anfertigung von Geräthen, Münzen, Schmucksachen u. dgl., und zwar deshalb, weil reines Gold zu weich ist und sich sehr bald abnutzen würde. Das verarbeitete Gold ist meist mit Kupfer, oder Silber, oder auch wohl mit beiden Metallen legirt, wodurch es eine grössere Härte gewinnt, und gleichzeitig leichter schmelzbar wird.

So wie dies beim Silber der Fall ist, ist auch der Gehalt des verarbeiteten Goldes gesetzlich geregelt, und namentlich gilt dies von den Goldmünzen. In Deutschland wird der Gehalt der Goldlegirungen an Gold durch das Wort „karätig“ ausgedrückt. Die Einheit ist nämlich 1 Mark Gold, welche in 24 Karate (1 Karat = 12 Gran) eingetheilt ist. Eine beschickte Mark ist eine Mark legirtes Gold. Einundzwanzigkarätiges Gold ist demnach solches, in welchem in einer Mark 21 Karate Gold und 3 Karate Silber oder Kupfer etc. enthalten sind. Darnach verstehen sich die Ausdrücke zwanzigkarätig, sechszehnkarätig etc. von selbst. In Frankreich wird der Gehalt des verarbeiteten Goldes durch $^{1000}/_{1000}$ ausgedrückt. $^{750}/_{1000}$ Goldgehalt einer Legirung ist ein solcher,

Digitized by Google

dass in 1000 Gewichtstheilen der Legirung 750 Gewichtstheile Gold und 250 Theile Silber oder Kupfer enthalten sind.

Die Goldmünzen sind mit Silber oder Kupfer, oder auch wohl mit beiden zugleich legirt. Der Gehalt der wichtigeren derselben ist folgender:

Französische Goldmünzen enthalten $^{900}/_{1000}$ Gold,
Oesterreichische und holländische Ducaten enthalten über 23 Karat Gold,
Preussische Friedrichsd'or 21 Karat 8 Grän,
Englische Sovereigns 22 Karat.

Ausser zu Münzen u. dgl. findet das Gold auch als sogenanntes Blattgold Anwendung. Blattgold ist zu ausserordentlich feinen Folien ausgeschlagenes Gold, und man verwendet dazu beinahe chemisch reines nur sehr wenig legirtes Gold. Das sogenannte unächte Blattgold ist eine zu dünnen Blättern ausgeschlagene Legirung von Zink und Kupfer.

Vergoldung.

Die Methoden zur Vergoldung unedler Metalle sind ähnliche, wie die der Versilberung. Nämlich: Vergoldung.

1. Vergoldung durch Blattgold. 2. Feuervergoldung, durch Auftragen von Goldamalgam und Erhitzen. 3. Kalte Vergoldung, durch Einreiben von fein vertheiltem Gold, oder Niederschlagen des Goldes aus seinen Lösungen auf den zu vergoldenden Gegenstand. Zur Vergoldung von Stahl dient eine Lösung von Goldchlorid in Aether, in welche der Stahl eingetaucht wird. 4. Galvanische Vergoldung. Als Vergoldungsflüssigkeit benutzt man eine Lösung von Goldchlorid in Cyankaliumlösung.

Zur Vergoldung von Glas verwendet man eine mit Natronlauge versetzte Auflösung von Goldchlorid-Chlornatrium, die man in das zu vergoldende Glasgefäss, in welchem sich eine Mischung von Alkohol und Aether befindet, giesst.

III. Elektronegative Metalle.

Zinn, Sn. Arsen, As. Antimon, Sb. Titan, Ti. Tantal, Ta. Niobium, Nb; Wolfram, W; Molybdän, Mo; Vanad, V. Chrom, Cr.

Allgemeiner Charakter. Die in diese Gruppe gehörigen Metalle sind zum Theil noch wenig gekannt und studirt. Die besser gekannten und im compacten Zustande dargestellten besitzen vollkommenen Metallglanz,

und sind meist spröde und strengflüssig. Ihr specifisches Gewicht ist mit Ausnahme des Wolframs geringer wie das der edlen Metalle, und von diesen unterscheiden sie sich auch dadurch, dass sie das Wasser bei Rothgluth zersetzen. Ihre höheren Oxydationsstufen sind mehr oder weniger wohlcharakterisirte Säuren, verhalten sich demnach elektronegativ, und verbinden sich mit Basen zu meist unlöslichen Salzen. Arsen und Antimon sind mit Phosphor isomorph, und werden deshalb und anderer Analogien halber von vielen Chemikern bei den Metalloiden abgehandelt.

Z i n n.

Symb. Sn. Aeq. 58. Specif. Gewicht 7,29.

Eigenschaften.

Das Zinn ist ein Metall von silberweisser, etwas ins Bläuliche ziehender Farbe, und von ausgezeichnetem Metallglanze. Es besitzt eine krystallinische Textur, und kann auch in wohlausgebildeten Krystallen des tetragonalen Systems erhalten werden. Von dieser krystallinischen Textur scheint es herzurühren, dass das Zinn beim Biegen ein eigenes knirschendes Geräusch: das Zinngeschrei, vernehmen lässt. Das Zinn ist ein weiches Metall, weicher als Gold, und ist auch sehr dehnbar, man kann es zu den dünnsten Blättern: der sogenannten Zinnfolie oder Stanniol, ausschlagen, und es ist überhaupt im hohen Grade, namentlich bis auf 100° C. erwärmt, hämmerbar. Allein es ist keineswegs das, was man ductil nennt, in besonderem Grade. Es lässt sich nämlich zwar zu Draht ausziehen, allein ein 2 Millimeter dicker Zinndraht reisst schon bei einer Belastung von 48 Zollvereinspfunden.

Von den übrigen Metallen dieser Gruppe unterscheidet sich das Zinn durch seine leichte Schmelzbarkeit. Es schmilzt nämlich bei 228° C., es kann deshalb ein Zinnlöffel schon über einer Kerzenflamme geschmolzen werden. In der Weissglühhitze verflüchtigt es sich merklich.

Geschmolzenes Zinn erstarrt beim Erkalten stets krystallinisch. Das Zinn verändert sich an der Luft und in Berührung mit Wasser nicht; wird es aber an der Luft längere Zeit geschmolzen, so oxydirt es sich an der Oberfläche, indem es sich mit einer grauen Haut (Zinnasche) bedeckt. In der Weissgluth verbrennt es bei Zutritt der Luft mit weisser Flamme. Auch auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers vermag es sich, aber erst in der Rothgluth, zu oxydiren. Auch bei Gegenwart von Säuren vermag es das Wasser zu zersetzen, es wird daher von verdünnter Schwefelsäure beim Kochen unter Wasserstoffentwickelung allmählich oxydirt. Chlorwasserstoffsäure löst das Zinn zu Zinnchlorür, Salpetersäure oxydirt es unter heftiger Einwirkung zu Zinnsäure, ohne letztere aufzulösen, von concentrirter Schwefelsäure dagegen wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure zu schwefelsaurem Zinnoxydul gelöst.

Auch von Alkalien wird das Zinn endlich unter Wasserzersetzung aufgelöst.

Vorkommen. Das Zinn findet sich in der Natur im gediegenen Zustande nicht, und gehört überhaupt zu den weniger verbreiteten Metallen. Es kommt an Sauerstoff gebunden als das gewöhnlichste Zinnerz, als Zinnstein, und ausserdem mit Schwefel als Zinnkies vor. Die wichtigsten Zinnbergwerke sind in Sachsen, Böhmen, England (Cornwallis) und Ostindien (Malacka- und Banka-Zinn). Vorkommen.

Gewinnung. Die hüttenmännische Gewinnung des Zinns ist ein Reductionsprocess mittelst Kohle. Das gewöhnlichste Zinnerz: der Zinnstein, wird nämlich nach vorgängiger mechanischer Behandlung, Röstung u. dergl. mit Kohle und Zuschlägen geschmolzen, und das Zinn durch wiederholtes Umschmelzen gereinigt. Das ostindische und englische Kornzinn ist das reinste. Gewinnung.

Geschichtliches. Das Zinn ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Geschichtliches.

Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff.

Das Zinn hat drei Oxyde, nämlich:

		Zinn		Sauerstoff
Sn O	= Zinnoxydul	58	:	8
Sn_2O_3	= Zinnsesquioxyd . . .	116	:	24
$Sn O_2$	= Zinnsäure	58	:	16

Das Zinnoxydul ist eine schwache Salzbase, die Zinnsäure, wie ihr Name sagt, eine Säure. Durch Kohle und Wasserstoff werden bei hoher Temperatur alle reducirt.

Zinnoxydul: SnO.

Das Zinnoxydul, durch Erwärmen von Zinnoxydulhydrat mit concentrirter Kalilauge dargestellt, ist ein schwarzes krystallinisches Pulver, welches bei mässigem Erhitzen an der Luft wie Zunder zu Zinnsäure verbrennt. Das Zinnoxydulhydrat erhält man durch Fällung einer Zinnchlorürlösung mit kohlensaurem Natron als weissen Niederschlag. Das Zinnoxydul ist eine Salzbasis, und verbindet sich mit Säuren zu den Zinnoxydulsalzen. Zinnoxydul.

Verbindungen des Zinnoxyduls mit Säuren. Zinnoxydulsalze.

Die Zinnoxydulsalze sind farblos, röthen Lackmus, schmecken widrig metallisch, und sind zum Theil in Wasser löslich. An der Luft ziehen sie begierig Sauerstoff an, und gehen beim Glühen unter Verlust ihrer Säure, wenn dieselbe flüchtig ist, in Zinnsäure über. Aus ihren Auflö- Zinnoxydulsalze.

sungen wird durch Zink und Kadmium das Zinn metallisch und krystallinisch als sogenannter Zinnbaum gefällt. Schwefelwasserstoff erzeugt in ihren Auflösungen einen schwarzbraunen Niederschlag von Zinnsulfür.

Die Zinnoxydulsalze werden durch Auflösen des Zinns, des Zinnoxyduls, oder des Zinnoxydulhydrats in Säuren dargestellt. Sie sind im Ganzen noch wenig studirt.

Zinnsesquioxyd: Sn_2O_3.

Zinnsesquioxyd.

Diese Verbindung, welche von einigen Chemikern nicht als ein eigenthümliches Oxyd, sondern als ein Salz, als zinnsaures Zinnoxydul: SnO, SnO_2, betrachtet wird, erhält man beim Kochen von Zinnchlorür mit Eisenoxydhydrat als gelblich weissen, schleimigen Niederschlag, der getrocknet eine gelbliche, körnige, durchscheinende Masse darstellt.

Zinnsäure: SnO_2.

Zinnsäure.

Die Zinnsäure kommt in der Natur als Zinnstein vor, das wichtigste der Zinnerze, welches fast reine Zinnsäure darstellt. Dasselbe bildet theils wohlausgebildete Krystalle des tetragonalen Systems von bräunlicher bis schwarzer Farbe, theils derbe ebenso gefärbte Massen von körniger Textur.

Die künstlich dargestellte Zinnsäure wird je nach ihrer Bereitungsweise in zwei verschiedenen Modificationen erhalten, von welchen die eine mit dem Zinnstein in den Eigenschaften übereinstimmt, die andere sich aber davon unterscheidet. Letztere nennt man gewöhnliche oder a Zinnsäure, erstere aber b- oder Metazinnsäure.

a- oder gewöhnliche Zinnsäure.

a Zinnsäure. Wird durch Vermischen von Zinnchlorid mit Wasser und Kochen als ein voluminöser weisser Niederschlag erhalten, der sich beim Trocknen im luftleeren Raume in ein seidenglänzendes weisses Pulver verwandelt.

In diesem Zustande hat die Zinnsäure die Formel SnO_2HO. Beim Erwärmen geht sie, ohne ihr Wasser zu verlieren, in Metazinnsäure über.

Die a- oder gewöhnliche Zinnsäure löst sich in Salpetersäure, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure auf, aus diesen Auflösungen wird sie aber beim Kochen wieder gefällt.

b Zinnsäure. Metazinnsäure.

b Zinnsäure. Metazinnsäure. Wird durch Oxydation des Zinns mit Salpetersäure als weisses Pulver erhalten, welches in Salpetersäure vollkommen unlöslich ist. Beim Erhitzen wird es vorübergehend gelb.

Digitized by Google

Verbindungen der Zinnsäure mit Basen. Zinnsaure Salze.

Zinnsaure Salze.

Dieselben sind im Ganzen noch wenig studirt. Man erhält sie durch Auflösen der beiden Modificationen der Zinnsäure in wässrigen Alkalien als zinnsaure Alkalien, und aus diesen durch reciproke Affinität die übrigen Salze. Sie sind zum Theil krystallisirbar, zum Theil amorph. Die a zinnsauren Salze enthalten auf 1 Aeq. Zinnsäure 1 Aeq. Basis.

Zinnsaures Kali erhält man krystallisirt durch Erhitzen von Bleioxyd mit Kalilauge und Zinn; durch Auflösen von a Zinnsäure in Kalilauge, und Verdampfen der Lösung im luftleeren Raume erhält man farblose Säulen des Salzes $KO, SnO_2 + 3$ aq.

Verbindungen der Zinnsäure mit Säuren. Zinnoxydsalze.

Zinnoxydsalze.

Gegen starke Säuren verhält sich die a Zinnsäure als Basis, und bildet damit die Zinnoxydsalze, die in den Auflösungen der a Zinnsäure in Säuren enthalten sind. Auch durch Oxydation der Zinnoxydulsalze an der Luft bilden sie sich. Sie sind zum Theil krystallisirbar, aber im Allgemeinen noch wenig studirt. Beim Kochen werden sie unter Abscheidung der Zinnsäure zersetzt. Schwefelwasserstoff fällt aus ihren Auflösungen gelbes Zinnsulfid. Alkalien fällen daraus Zinnsäurehydrat; dieses hat, sowie das Thonerdehydrat, die Eigenschaft, mit gewissen organischen Farbstoffen schön gefärbte unlösliche Verbindungen einzugehen, eine Eigenschaft, von der man in der Färberei Nutzen zieht. Glasflüsse macht die Zinnsäure weiss und undurchsichtig, man benutzt sie daher auch in der Glasfabrikation zur Darstellung des Milchglases und Emails.

Verbindungen des Zinns mit Chlor.

Sie sind dem Oxydul und der Zinnsäure proportional zusammengesetzt.

$SnCl$ = Zinnchlorür,
$SnCl_2$ = Zinnchlorid.

Zinnchlorür: SnCl.

Zinnchlorür.

Im wasserfreien Zustande stellt das Zinnchlorür eine feste, weisse, durchscheinende Masse dar, welche bei 250° C. schmilzt, und bei stärkerer Hitze sich sublimiren lässt. Man erhält das wasserfreie Zinnchlorür durch Erhitzen von Zinn in trockenem Chlorwasserstoffgas, oder durch Sublimation des geschmolzenen wasserhaltigen.

Durch Auflösen von Zinn in Chlorwasserstoffsäure und Verdampfen der Lösung erhält man wasserhaltiges Zinnchlorür, zusammengesetzt nach der Formel: $SnCl + 2\,aq$. Dasselbe bildet grosse, klare Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind, und wegen ihrer Anwendung in der Färberei im Grossen bereitet, und unter dem Namen Zinnsalz in den Handel gebracht werden.

Zinnsalz der Färber.

Die wässrige Auflösung des Zinnchlorürs zersetzt sich an der Luft, unter Abscheidung eines weissen Pulvers, und ist überhaupt nur dann klar, wenn sie mit luftfreiem Wasser bereitet wurde. Das Zinnchlorür ist ein kräftiges Reductionsmittel, und entzieht vielen Oxyden ihren Sauerstoff ganz oder zum Theile, so z. B. wird Silber und Quecksilber aus den Salzen durch Zinnchlorür reducirt.

Zinnchlorid: $SnCl_2$.

Zinnchlorid.

Das Zinnchlorid ist eine farblose, sehr flüchtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 2,28 specif. Gewicht, welche bei 120° C. siedet, und sich daher destilliren lässt. Mit wenig Wasser vermischt, erstarrt sie zu einem krystallisirten Hydrat, mit viel Wasser vermischt und gekocht, setzt sich das Zinnchlorid in Chlorwasserstoffsäure und sich ausscheidende Zinnsäure um: $SnCl_2 + 2\,HO = SnO_2 + 2\,HCl$.

Das Zinnchlorid bildet sich durch directe Einwirkung von Chlorgas auf Zinn. Zinnfolie in Chlorgas gekocht, entzündet sich von selbst, und verbrennt zu Zinnchlorid, auch durch Destillation eines Gemenges von Zinnfeile und Quecksilberchlorid wird es erhalten. In Lösung erhält man es durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von Zinnchlorür, oder durch Auflösen von Zinn in Königswasser.

Mit Chlormetallen der Alkalien bildet das Zinnchlorid krystallisirbare Doppel-Haloidsalze. Das Doppelsalz, Zinnchlorid-Chlorammonium: $SnCl, NH_4Cl$, wird in der Kattundruckerei gebraucht.

Verbindungen des Zinns mit Schwefel.

Sie entsprechen dem Oxydul und der Zinnsäure, nämlich:

SnS = Zinnsulfür,
SnS_2 = Zinnsulfid.

Zinnsulfür.

Das Zinnsulfür: SnS, erhält man als schwarzbraunen Niederschlag durch Fällung von Zinnchlorür, oder einem Zinnoxydulsalz durch Schwefelwasserstoff. Durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel als eine bleigraue, blättrig-krystallinische Masse.

Zinnsulfid.

Das Zinnsulfid: SnS_2, entsteht als hellgelber Niederschlag durch Fällung einer Zinnchlorid- oder Zinnsäurelösung mittelst Schwefelwasserstoff. In glänzenden goldgelben Krystallblättern erhält man diese Verbindung, indem man durch eine bis zur Rothgluth erhitzte Röhre

gleichzeitig den Dampf von Zinnchlorid und Schwefelwasserstoffgas streichen lässt. Im Grossen fabrikmässig durch Erhitzen eines Gemenges von Zinn, Schwefel und Salmiak dargestellt, führt es den Namen Musivgold, und wird zum Bronciren angewendet. Musivgold.

Das Zinnsulfid ist eine Sulfosäure, und bildet mit den Schwefelalkalimetallen leicht lösliche krystallisirbare Sulfosalze.

Das Zinnsulfid ist ein Bestandtheil des Zinnkieses, eines meist derb, zuweilen aber auch in tesseralen Krystallen vorkommenden Minerals von stahlgrauer bis messinggelber Farbe, welches ausserdem noch Schwefelkupfer und Schwefeleisen enthält.

Legirungen des Zinns.

Das Zinn legirt sich mit vielen Metallen sehr leicht, und ist ein Bestandtheil zahlreicher technisch angewandter Legirungen. Legirungen des Zinns.

So sind das Glockenmetall, das Kanonenmetall und die Medaillen-Bronce Legirungen von Kupfer und Zinn. Mannheimer Gold ist eine Legirung von Kupfer, Zinn und Zink, ebenso die Statuen-Bronce.

Britanniametall ist eine Legirung von Kupfer, Zinn und Antimon.

Das Schnellloth der Klempner besteht aus Zinn und Blei.

Der Spiegelbeleg ist Zinnamalgam, d. h. eine Legirung von Zinn und Quecksilber, u. s. w.

Das gewöhnliche zu Geräthschaften verarbeitete Zinn ist stets mit etwas Blei legirt, und enthält etwa $^1/_6$ des letzteren.

Die Anwendungen des Zinns sind bekannt, namentlich auch die zum Verzinnen des Kupfers und Eisenblechs, wobei es geschmolzen auf die reinen Metallflächen aufgetragen wird.

Arsen.

Symb. As. Aeq. 75. Specif. Gewicht 5,63.

Das Arsen hat eine stahlgraue Farbe, vollkommenen Metallglanz, und ein blätterig krystallinisches Gefüge; wohlausgebildete Krystalle zeigen sich, gewöhnlich spitze Rhomboëder, dem hexagonalen Systeme angehörig. Das Arsen ist ein sprödes Metall, es zerspringt unter dem Hammerschlage, und lässt sich leicht pulvern. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich ohne zu schmelzen, und verdichtet sich beim Erkalten in Krystallen. Wird der Versuch im Kleinen in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre vorgenommen, so setzt sich das sublimirende Arsen in der Glasröhre als ein dunkler, glänzender, spiegelnder Anflug, Eigenschaften.

als sogenannter Arsenspiegel ab. Der Dampf des Arsens besitzt einen sehr unangenehmen, knoblauchähnlichen Geruch.

Das Arsen oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, indem es dabei seinen Metallglanz verliert, und eine matte schwarzgraue Oberfläche zeigt. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulichweisser Flamme zu arseniger Säure. Im Chlorgase entzündet es sich im feinvertheilten Zustande ebenfalls, und verbrennt zu Chlorarsen.

In Wasser ist das Arsen wie alle Metalle unlöslich; bei Gegenwart von Wasser aber der Luft dargeboten, oxydirt es sich allmählich zu arseniger Säure, die sich im Wasser auflöst. Hierauf beruht die Anwendung des Arsens als Fliegengift, und seine Bezeichnung als Fliegenstein.

Von Chlorwasserstoffsäure wird das Arsen wenig angegriffen, dagegen von Salpetersäure in der Wärme leicht aufgelöst; es bildet sich dabei arsenige oder Arsensäure; auch von concentrirter Schwefelsäure wird es beim Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure zu arseniger Säure oxydirt.

Das Arsen und seine Verbindungen sind heftige Gifte.

Das Arsen sowie alle seine Verbindungen sind heftige Gifte. Das Metall wohl vorzugsweise deshalb, weil es meist, so wie es in den Handel kommt, schon zum Theil oxydirt ist, und weil es auch innerhalb des Organismus sich unter Umständen in lösliche Arsenverbindungen verwandeln kann.

Das in den Handel kommende Arsen führt folgende Bezeichnungen: Arsenik, Scherbenkobalt, Näpfchenkobalt, Fliegengift, Fliegenstein, Cobaltum.

Es ist wichtig, dies zu wissen, da wegen dieser usuellen Namen unter Umständen gefährliche Verwechselungen mit Kobalt und seinen Verbindungen möglich sind.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Arsen findet sich in der Natur wohl gediegen, aber viel häufiger in Verbindung mit anderen Elementen: Sauerstoff, Schwefel und namentlich Metallen. Kleinere Mengen von Arsen finden sich als Beimengung in manchen Antimonerzen, Zink- und Zinnerzen, Eisenerzen und auch wohl im Schwefel und Phosphor; auf diese Weise werden aus solchen Materialien bereitete Präparate arsenhaltig. Auch in den eisenhaltigen Mineralquellen finden sich nicht selten Spuren von Arsen.

Gewinnung.

Gewinnung. Das Arsen wird im Grossen durch Sublimation aus dem Arsenikkies: einem Arsen, Schwefel und Eisen enthaltenden Minerale, von den Mineralogen und Bergleuten Mispickel genannt, gewonnen. Der Arsenikkies: $FeAs, FeS_2$, zerfällt dabei in sublimirendes Arsen und Einfach-Schwefeleisen: $FeAs, FeS_2 = As + 2FeS$. Im Kleinen erhält man das Arsen durch Sublimation eines innigen Gemenges von arseniger Säure und Kohle.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Gewisse Verbindungen des Arsens waren schon in alten Zeiten bekannt. Das Metall aber wurde erst 1694 von Schröder und 1733 von Brandt aus arseniger Säure dargestellt.

Das Arsen wird in der Feuerwerkerei, in der Schrotfabrikation, und als Fliegengift angewendet.

Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff.

Von einigen Chemikern wird ein Arsensuboxyd angenommen, welches den schwärzlichen Ueberzug des Arsens, wenn dasselbe der Luft ausgesetzt gewesen, bilden würde.

Genauer gekannt sind aber nur nachstehende Oxyde des Arsens, welche beide wohlcharakterisirte Säuren darstellen, nämlich:

		Arsen	Sauerstoff
AsO_3	= Arsenige Säure	75 :	24
AsO_5	= Arsensäure	75 :	40

Diese beiden Säuren sind der phosphorigen und der Phosphorsäure proportional zusammengesetzt. Da nun auch ihre Salze mit den phosphorigsauren und phosphorsauren Salzen isomorph sind, und das Arsen auch in seinen anderen Verbindungen bemerkenswerthe Analogien mit dem Phosphor zeigt, so wird es trotz seiner sonstigen mit denen der Metalle übereinkommenden Eigenschaften von vielen Chemikern bei den Metalloiden abgehandelt, und zu diesen gezählt.

Arsenige Säure: AsO_3.

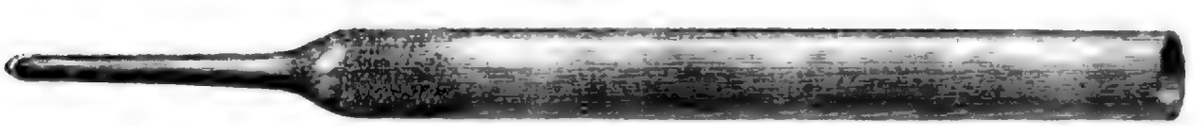
Arsenige Säure.

Syn. Weisser Arsenik, Arsenik, Arsenikblumen, Giftmehl, Hüttenrauch, Rattengift.

Eigenschaften.

Die arsenige Säure krystallisirt gewöhnlich in durchsichtigen glänzenden Octaëdern des tesseralen Systems, unter gewissen Bedingungen aber auch in Formen des rhombischen Systems, sie ist demnach dimorph. Im feingepulverten Zustande stellt sie ein schweres weisses, geruchloses und nahezu geschmackloses, höchstens etwas metallisch schmeckendes Pulver dar. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich ohne vorher zu schmelzen, und bildet einen farblosen, geruchlosen Dampf, der sich an kältere Körper als Sublimat ansetzt. Erhitzt man ein Körnchen arseniger Säure in einem an einem Ende zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhrchen über der Lampe, so bildet sich im weiteren Theile des Röhrchens, Fig. 145, ein Sublimat von kleinen glänzenden Kryställchen von arseniger Säure.

Fig. 145.



Die arsenige Säure bietet auch ein Beispiel der Allotropie dar, denn erhitzt man sie längere Zeit bis nahe zu ihrer Verflüchtigungstemperatur, so wird sie amorph, und schmilzt zu einem farblosen, vollkommen durchsichtigen Glase, hat also dadurch wesentlich andere physikalische Cha-

raktere erlangt. Diese glasige oder amorphe arsenige Säure ist nämlich amorph, schmelzbar, und hat ein etwas höheres specifisches Gewicht, wie die krystallisirte arsenige Säure. Die glasige arsenige Säure erleidet an der Luft eine bemerkenswerthe Veränderung, sie wird allmählich undurchsichtig, weiss, porzellanartig, und zeigt dann wieder krystallinische Beschaffenheit, es findet demnach von selbst der Uebergang von der amorphen in die krystallisirte Modification statt; er wird übrigens auch durch verschiedene Umstände veranlasst.

Die arsenige Säure ist nur schwierig in Wasser löslich, und die kaltgesättigte Lösung derselben enthält nicht mehr wie $^1/_{20}$ ihres Gewichtes arsenige Säure. Die Löslichkeit der beiden allotropischen Modificationen der arsenigen Säure: der glasartigen und krystallisirten, zeigt aber einen bedeutenden Unterschied; die glasartige arsenige Säure löst sich nämlich schneller und in grösserer Menge in Wasser auf, wie die krystallisirte. In Salzsäure und salzsäurehaltigem Wasser ist die arsenige Säure leichter löslich wie in reinem. Die glasartige Säure, in Salzsäure kochend gelöst, scheidet sich beim Erkalten in der krystallisirten Modification ab, und es ist dabei im Dunkeln lebhafte Lichtentwickelung zu beobachten. In Alkalien löst sich die arsenige Säure als Salz mit Leichtigkeit auf.

Die wässrige Auflösung der arsenigen Säure zeigt nur schwach saure Reaction.

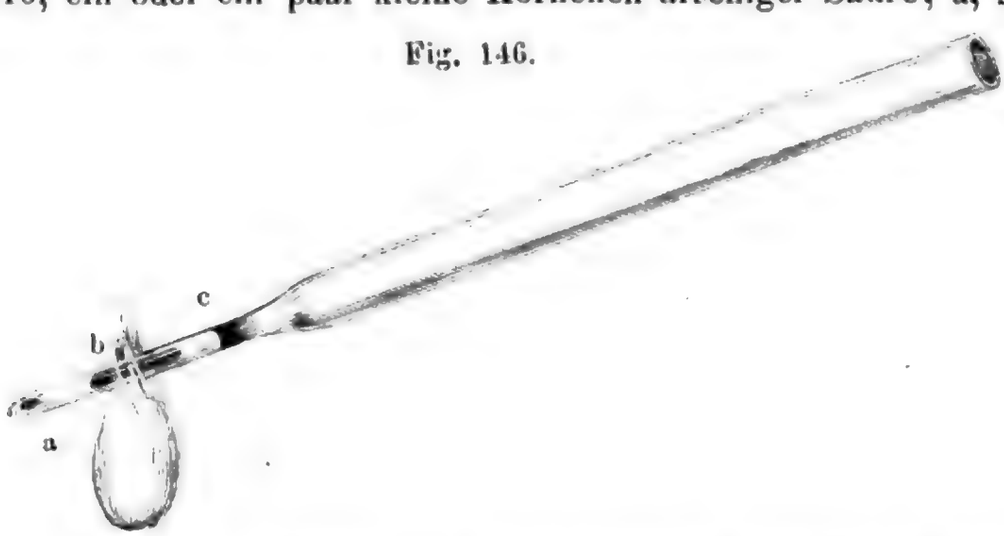
Die arsenige Säure ist eines der heftigsten, und zugleich zum Giftmorde am häufigsten angewandten Gifte.

Die arsenige Säure ist eines der heftigsten Gifte.

Beim Erhitzen mit Kohle wird die arsenige Säure leicht zu metallischem Arsen reducirt, und es beruht hierauf eine Methode der Darstellung des regulinischen Arsens, aber auch ein sehr empfindliches Verfahren zur Erkennung der arsenigen Säure.

Bringt man nämlich in die Spitze des ausgezogenen Glasröhrchens, Fig. 146, ein oder ein paar kleine Körnchen arseniger Säure, *a*, schiebt

Fig. 146.



darüber ein Kohlensplitterchen, *b*, und erhitzt erst dieses zum Glühen, dann die arsenige Säure, so bildet sich, indem der Dampf der arsenigen Säure beim Durchgang durch die glühende Kohle reducirt wird, ein Spiegel von metallischem Arsen bei *c*.

Auch beim Bestreuen von glühender Kohle mit arseniger Säure wird letztere reducirt, wobei sich der knoblauchähnliche Geruch des metallischen Arsens entwickelt. Die arsenige Säure wird ferner durch Wasserstoff, durch Kupfer und andere reducirende Agentien zu Metall reducirt.

Bringt man in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von arseniger Säure blanken Kupferdraht, so bildet sich auf dem Kupfer auch bei grosser Verdünnung ein grauer Ueberzug von Arsen.

Vorkommen. Die arsenige Säure findet sich, obgleich selten, im Mineralreiche als Arsenikblüthe. Vorkommen

Darstellung. Die arsenige Säure bildet sich beim Verbrennen des Arsens in der Luft und im Sauerstoffgase, sowie bei der Oxydation desselben durch mässig concentrirte Salpetersäure. Sie wird aber im Grossen auf den sogenannten Arsenikhütten durch Rösten arsenikhaltiger Erze: der Arsenikkiese, und arsenikhaltiger Kobalt- und Nickelerze gewonnen. Der Dampf der sich bei dem Röstprocess bildenden arsenigen Säure wird in eigenen gemauerten Canälen: den sogenannten Giftfängen, verdichtet, und die so gewonnene arsenige Säure (Giftmehl) durch Sublimation für sich gereinigt. Darstellung.

Die arsenige Säure findet eine sehr mannigfaltige Anwendung, was wegen ihrer ausserordentlich giftigen Eigenschaften wohl zu beachten ist. Sie dient zur Bereitung gewisser Farben, z. B. des Schweinfurter Grüns, sie wird ferner in der Kattundruckerei, in der Glasfabrikation, in der Medicin als Heilmittel, als Gift gegen schädliche Thiere, endlich als Conservationsmittel für zoologische Präparate, ausgestopfte Thiere und dergleichen angewendet.

Bei Vergiftungen mit arseniger Säure sind Eisenoxydhydrat und Bittererde die besten Gegengifte.

Verbindungen der arsenigen Säure mit Basen.

Arsenigsaure Salze.

Die arsenigsauren Salze sind zum Theil krystallisirbar, zum Theil amorph, und mit Ausnahme der arsenigsauren Alkalien in Wasser unlöslich. Die in Wasser unlöslichen werden von Salzsäure leicht aufgenommen. Beim Glühen werden sie alle zersetzt, und zwar zerfallen sie dabei entweder in sich verflüchtigendes Arsen und ein arsensaures Salz, oder in arsenige Säure, die sich verflüchtigt, und in zurückbleibendes Metalloxyd. Arsenigsaure Salze.

In den Auflösungen der arsenigen Säure und ihrer Salze erzeugt Schwefelwasserstoff einen hellgelben Niederschlag von Schwefelarsen, leicht löslich in Schwefelammonium, Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak; die wässrigen Auflösungen der arsenigsauren Salze werden ferner durch salpetersaures Silberoxyd gelb als arsenigsaures Silberoxyd, durch schwefelsaures Kupferoxyd als blaugrünes arsenigsaures Kupfer-

oxyd gefällt. Kalkwasser oder lösliche Kalksalze erzeugen einen weissen Niederschlag von arsenigsaurem Kalk.

Durch reducirende Agentien wie Kohle, Cyankalium, wird aus den arsenigsauren Salzen metallisches Arsen abgeschieden; dagegen gehen sie beim Kochen mit Salpetersäure, oder beim Schmelzen mit Salpeter in arsensaure Salze über.

Auf der Unlöslichkeit der arsenigsauren Bittererde und des arsenigsauren Eisenoxyds beruht die Anwendung des Eisenoxydhydrats und der Bittererde als Gegengift bei Arsenikvergiftungen. Die arsenige Säure wirkt nämlich nur durch ihre Aufnahme ins Blut als Gift; wird sie aber rechtzeitig in eine unlösliche Verbindung übergeführt, so wird sie dadurch unschädlich, indem sie nicht weiter mehr resorbirt werden kann.

Arsensäure: AsO_5.

Syn. Arseniksäure.

Eigenschaften.

Die Arsensäure stellt eine weisse, schwere, in schwacher Glühhitze schmelzbare Masse dar, die geschmolzen ein glasähnliches Ansehen zeigt, und noch stärker erhitzt, in Sauerstoffgas und arsenige Säure zerfällt. Die Arsensäure ist in Wasser nur allmählich aber in grosser Menge löslich. Die wässrige Lösung reagirt und schmeckt sauer, und setzt beim Verdunsten grosse farblose Krystalle eines Hydrates ab, welches *in* Wasser sehr leicht löslich ist.

Ihre Auflösungen werden durch schweflige Säure zu arseniger Säure reducirt.

Die Arsensäure ist ebenfalls ein heftiges Gift, doch scheint die arsenige Säure noch energischer zu wirken. Sie ist eine starke Säure, und dreibasich, d. h. 1 Aequivalent derselben sättigt in den neutralen Salzen 3 Aequivalente Basis; sie ist auch in ihren Verbindungen isomorph mit der Phosphorsäure.

Freie Arsensäure findet sich in der Natur nicht, wohl aber arsensaure Salze, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Man erhält die Arsensäure durch Erhitzen von arseniger Säure mit concentrirter Salpetersäure, oder Königswasser und Verdunsten der Lösung.

Verbindungen der Arsensäure mit Basen.
Arsensaure Salze.

Arsensaure Salze.

Die arsensauren Salze sind meist in Wasser unlöslich, nur die mit alkalischer Basis sind darin löslich. Die in Wasser unlöslichen lösen sich in Salzsäure auf. In der Glühhitze werden sie nicht oder nur schwierig zersetzt. In den wässrigen Auflösungen der arsensauren Alkalien erzeugt Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von Fünffach-Schwefelarsen, salpetersaures Silberoxyd einen rothbraunen Nieder-

schlag von arsensaurem Silberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd einen blaugrünen von arsensaurem Kupferoxyd. Setzt man zur Auflösung der Arsensäure oder eines in Wasser löslichen arsensauren Salzes schwefelsaure Bittererde, Salmiak und Ammoniak, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Bittererde.

Von den arsensauren Salzen kommen einige im Mineralreiche vor. So namentlich

Arsensaurer Kalk als Pharmakolith von der Formel $2\,CaO, AsO_5 + 6$ aq.

Arsensaures Eisenoxyd, als Skorodit: $Fe_2O_3, AsO_5, + 4$ aq.

Arsensaures Eisenoxydul als Pharmakosiderit oder Würfelerz in grünen tesseralen Krystallen, die eine Verbindung von arsensaurem Eisenoxydul mit arsensaurem Eisenoxyd darstellen:

$$3\,FeO, AsO_5 . 2\,Fe_2O_3, 3\,AsO_5 + 18 \text{ aq.}$$

Arsensaures Kobaltoxydul, die sogenannte Kobaltblüthe:

$$3\,CoO, AsO_5 + 8 \text{ aq.}$$

Arsensaures Nickeloxydul, der sogenannte Nickelocker:

$$3\,NiO, AsO_5 + 8 \text{ aq.}$$

Arsensaures Bleioxyd als Bestandtheil gewisser Pyromorphite. Die allgemeine Formel dieser Mineralien ist $PbCl, 3\left(Pb^3\begin{cases}PO_5\\AsO_5\end{cases}\right)$ und es können sich in ihnen Arsensäure und Phosphorsäure entweder ganz oder theilweise vertreten.

Gegen Kohle verhalten sich die Arsensäure und ihre Salze wie die arsenige Säure.

Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass es ebenso viele Verbindungen des Wasserstoffs mit Arsen giebt, als Phosphorwasserstoffe bekannt sind; es sind aber bisher nur zwei dargestellt, von denen die eine fest und die andere gasförmig ist. Letztere ist allein für uns wichtig.

Arsenwasserstoffgas: AsH_3.

Farbloses, coërcibles, sehr unangenehm knoblauchartig riechendes und ausserordentlich giftiges Gas von 2,69 specif. Gew. Bei -30^0 C. und unter starkem Druck zu einer Flüssigkeit verdichtbar. Arsenwasserstoffgas.

Das Arsenwasserstoffgas ist in Wasser wenig löslich. Einige Zeit lang über Wasser abgesperrt, zersetzt es sich vollständig, und an der Wand des Gefässes scheidet sich fester Arsenwasserstoff ab.

Der Arsenwasserstoff ist ein sehr leicht entzündliches Gas, und verbrennt mit bläulich weisser Flamme zu Wasser und zu arseniger Säure. Hält man in die Flamme des aus einer engen Röhre ausströmenden

Gases einen kalten Körper, z. B. eine Porzellanplatte, so schlägt sich darauf metallisches Arsen nieder, indem die Temperatur der Flamme dadurch unter die Verbrennungstemperatur des Arsens abgekühlt wird.

Auch durch die Wärme wird das Arsenwasserstoffgas zersetzt; leitet man es durch eine Glasröhre, welche an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, so setzt sich vor der erhitzten Stelle in der Glasröhre ein spiegelnder Ring von metallischem Arsen: ein sogenannter **Arsenspiegel** ab.

Von Chlorgas wird das Arsenwasserstoffgas augenblicklich zersetzt, und in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet, **scheidet es daraus metallisches Silber ab**, indem sich der Wasserstoff zu Wasser, das Arsen zu arseniger Säure oxydirt.

Man erhält das Arsenwasserstoffgas **rein** durch Behandlung einer Legirung von Zinn oder Zink und Arsen mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure. Es bildet sich aber stets, wenn Zink in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird, welche arsenige Säure, Arsensäure, oder überhaupt eine Sauerstoffverbindung des Arsens aufgelöst enthält, überall da, wo Zink und Wasser bei Gegenwart einer Sauerstoffverbindung des Arsens mit verdünnter Schwefelsäure zusammenkommen. Es versteht sich übrigens von selbst, dass in diesem Falle das Arsenwasserstoffgas mit überschüssigem Wasserstoffgase gemengt erhalten wird.

Auf dieser Bildungsweise des Arsenwasserstoffgases, sowie darauf, dass dieses Gas beim Glühen metallisches Arsen in einer Röhre abscheidet, und seine Flamme auf Porzellan Flecken von Arsen absetzt, fusst die empfindlichste Methode zum Nachweise des Arsens, und einer der wichtigsten Apparate der gerichtlichen Chemie: der **Marsh'sche Apparat**. Die zweckmässigste Construction dieses Apparates ist die in Fig. 147 abgebildete.

Marsh'scher Apparat.

a ist ein Kolben, in welchem sich Zink und Wasser befindet, *bc* eine Trockenröhre mit Stücken von Chlorcalcium gefüllt, *d* eine an verschiedenen Stellen verjüngte Glasröhre, die sogenannte Reductionsröhre, die in eine feine offene aufrecht stehende Spitze mündet.

Giesst man durch die Trichterröhre in den Kolben reine Schwefelsäure, so beginnt sogleich die Entwickelung von Wasserstoffgas; ist diese einige Minuten mässig im Gange, und man bringt durch dieselbe Trichterröhre eine Lösung von arseniger Säure, Arsensäure, eines Salzes dieser beiden Säuren, oder überhaupt eine Flüssigkeit, welche nur eine Spur einer **Arsensauerstoffverbindung** enthält, in den Kolben, so beginnt die Bildung von Arsenwasserstoffgas alsbald; zündet man nun das aus der Spitze ausströmende Gas an, so brennt es mit bläulich weisser Flamme, aus der sich weisse Nebel (von arseniger Säure) erheben. Hält man in die Flamme trockene Porzellanplatten, eine Porzellanschale oder dergl., so schlagen sich darauf braunschwarze glänzende Flecken

Fig. 1.

Apparatus employed for demonstrating the Laws of Vibrating Strings.

Sonometer employed for the Measurement of the Absolute Number of Vibrations corresponding to Musical Notes

werden, oder wenn man arsenige Säure mit concentrirter Schwefelsäure und Chlornatrium, oder mit rauchender Salzsäure erhitzt.

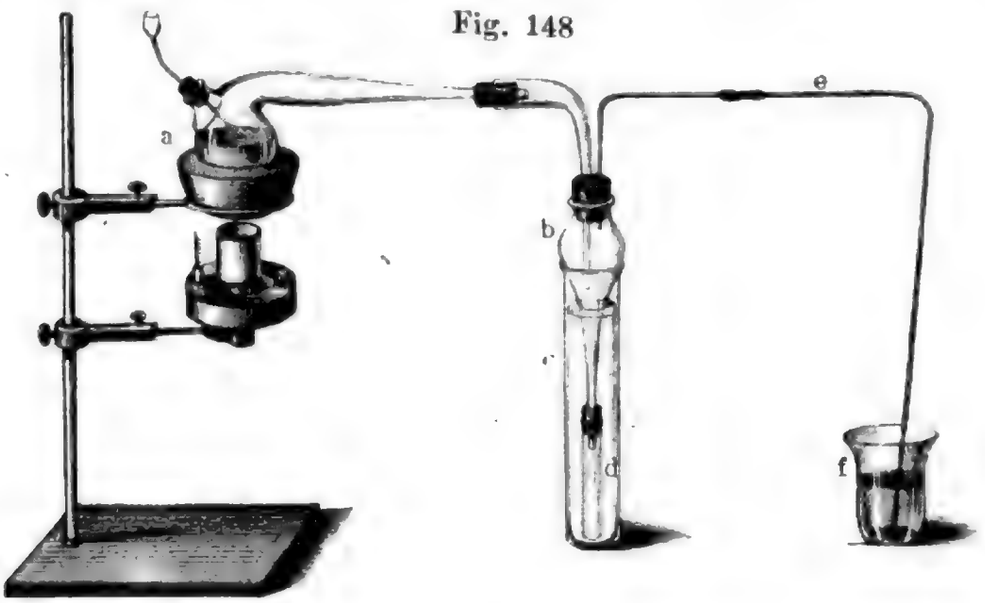
Fyfe-Schneider'sche Methode zur Ausmittelung des Arsens.

Auf letzterer Bildungsweise beruht eine Methode zur Entdeckung des Arsens in gerichtlichen Fällen: das Fyfe'sche oder Schneider'sche Verfahren.

Es dient dazu der in Fig. 148 abgebildete Apparat.

a ist eine Retorte, in der sich Kochsalz und die arsenige Säure enthaltende Substanz befindet; durch die Trichterröhre wird die Schwefelsäure

Fig. 148



allmählich eingegossen. *b* ist ein sogenannter Spitzballon, dessen unteres Ende mittelst eines durchbohrten Korks an eine Proberöhre *d* befestigt ist, welche sowie ein Theil des Spitzballons von dem mit kaltem Wasser theilweise gefüllten Kühlgefässe *c* umgeben ist. Die Leitungsröhre *e* mündet in ein Becherglas *f*, in welchem sich verdünnte Salzsäure befindet. Wird die Schwefelsäure in die Retorte allmählich eingetragen und selbe im Sandbade vorsichtig erhitzt, so destillirt das sich bildende Chlorarsen in die Proberöhre über, während ein Theil durch den Strom des überschüssigen Chlorwasserstoffgases in die im Becherglase befindliche Salzsäure geführt und hier aufgelöst wird.

Das Arsen lässt sich dann hier und in der Proberöhre durch Schwefelwasserstoff, das Marsh'sche Verfahren etc., leicht nachweisen und man kann dieses Verfahren vorzugsweise dann anwenden, wenn die arsenige Säure mit organischen Stoffen, Speisen, Getränken etc. vermischt ist, die man bei diesem Verfahren vorher zu zerstören nicht nöthig hat.

Jodarsen.

Das dem Chlorarsen proportionale Jodarsen: AsJ_3, ist eine feste, ziegelrothe Masse von krystallinischer Beschaffenheit.

Verbindungen des Arsens mit Schwefel. Arsensulfide.

Arsensulfide.

Mit Schwefel verbindet sich das Arsen in mehreren Verhältnissen. Die bisher gekannten dieser Verbindungen sind folgende:

Digitized by Google

$As S_2$ = Zweifach-Schwefelarsen,
$As S_3$ = Dreifach-Schwefelarsen,
$As S_5$ = Fünffach-Schwefelarsen.

Alle diese Verbindungen sind starke Sulfosäuren, und verbinden sich mit basischen Schwefelmetallen zu wohl charakterisirten Sulfosalzen.

Sie sind alle starke Sulfosäuren.

Zweifach-Schwefelarsen: $As S_2$.

Syn. Realgar, Arsensulfür, rothes Schwefelarsen.

Diese Verbindung kommt im Mineralreiche in gelbrothen, durchsichtigen Krystallen vor, kann aber auch künstlich durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile im richtigen Verhältnisse erhalten werden.

Das künstlich dargestellte Schwefelarsen ist eine dunkelrothe, leicht schmelzbare Masse von glasig muschligem Bruche. An der Luft erhitzt verbrennt das Zweifach-Schwefelarsen zu schwefliger Säure und arseniger Säure. In Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in Schwefelalkalimetallen (Schwefelkalium, Schwefelnatrium, Schwefelammonium), damit roth oder dunkelbraun gefärbte Sulfosalze bildend, welche durch Säuren unter Ausscheidung des Schwefelarsens zersetzt werden.

Das im Grossen durch Destillation von Schwefelkies mit Arsenkies bereitete Realgar enthält oft bedeutende Mengen arseniger Säure. Es wird als Farbe, und in der Feuerwerkerei zur Mischung des Weissfeuers angewendet.

Das Realgar dient zur Bereitung des Weissfeuers.

Dreifach-Schwefelarsen: $As S_3$.

Syn. Auripigment, Opperment, Rauschgelb, Arsensulfid.

Auch diese Verbindung kommt im Mineralreiche in blättrigen, glänzenden Massen von sehr schön gelber Farbe als Auripigment vor, und kann durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile und durch Fällung einer mit Salzsäure versetzten Auflösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff erhalten werden. Das künstlich dargestellte bildet eine schön gelbe, schmelzbare, amorphe Masse von glasigem Bruche oder ein schönes citronengelbes Pulver. Erhitzt schmilzt es zu einem braunrothen Liquidum, welches noch stärker erhitzt sich verflüchtigt; es ist sonach sublimirbar. An der Luft erhitzt verbrennt es zu schwefliger und arseniger Säure.

In Schwefelalkalien ist das Dreifach-Schwefelarsen mit gelber Farbe zu Sulfosalzen löslich, die im festen Zustande gelb oder roth gefärbt sind, und durch Säuren unter Abscheidung des Schwefelarsens und Bildung eines Sauerstoffsalzes zersetzt werden. So gibt Dreifach-Schwefelarsen-Schwefelammonium und Schwefelsäure Dreifach-Schwefelarsen und schwefelsaures Ammoniumoxyd, während SH entweicht:

$$As S_3, NH_4 S + SO_3, HO = As S_3 + NH_4 O, SO_3 + HS.$$

Auch in kaustischen Alkalien ist das Dreifach-Schwefelarsen löslich.

Kurze, Dr. Friedrich, Oberlehrer am Lyceum zu Arnstadt i. Th.

Geschichtstabellen.

Teil III: Geschichte der neuesten Zeit. Von der Französischen Revolution bis zur Gegenwart. Leipzig, Verlag von Wilhelm Violet, 1900. 8°. 32 S.

Teil III: Geschichte der neuesten Zeit. Von der Französischen Revolution bis zur Gegenwart. Mit Anmerkungen. Ebenda, 1900. 8°. 32 S.

Teil III: Geschichte der neuesten Zeit. Von der Französischen Revolution bis zur Gegenwart. Mit Anmerkungen und Anhang. Ebenda, 1900. 8°. 32 S.

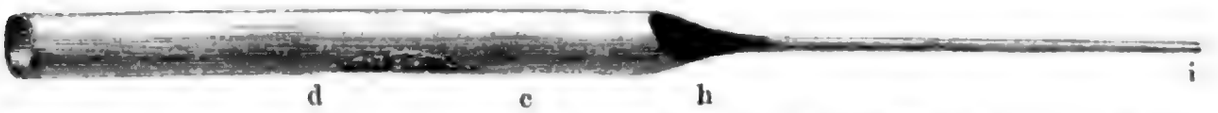
Teil III: Geschichte der neuesten Zeit. Von der Französischen Revolution bis zur Gegenwart. Mit Anmerkungen, Anhang und Abbildungen. Ebenda, 1900. 8°. 32 S.

Teil III: Geschichte der neuesten Zeit. Von der Französischen Revolution bis zur Gegenwart. Mit Anmerkungen, Anhang, Abbildungen und Karten. Ebenda, 1900. 8°. 32 S.

Jede Tabelle 1 Mk.

welche in Fig. 150 besonders abgebildet ist. Bei *dc* befindet sich das Schwefelarsen mit Cyankalium und Soda innig gemengt. Wenn die

Fig. 150.



Kohlensäure sämmtliche Luft aus dem Apparate verdrängt hat, und die Reductionsröhre sammt dem Gemenge durch Erwärmen mit einer einfachen Spiritusflamme sorgfältigst getrocknet ist, wobei die Kohlensäure fort und fort in mässigem Strome entwickelt werden muss, erhitzt man die Stelle *c* der Röhre mittelst einer Lampe zum Glühen, und dann mit einer zweiten das Gemenge. Es bildet sich dann sofort bei *h* ein starker Arsenspiegel, während ein kleiner Theil des Arsens bei *i* aus der Mündung der Röhre entweicht, und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt.

Dieses Verfahren ist von Fresenius und v. Babo angegeben.

Verbindungen des Arsens mit anderen Metallen. Legirungen des Arsens.

Legirungen des Arsens.

Die Legirungen des Arsens mit anderen Metallen, die Arsenmetalle, sind sehr zahlreich, und kommen zum Theil in der Natur vor. So namentlich:

Mit Nickel verbunden als Plakodin: Ni_2As, Rotharsenik-Nickel, und Weissarsenik-Nickel: $NiAs_2$. Der Kupfernickel ist ebenfalls Ni_2As; er ist das häufigste Nickelerz.

Mit Kobalt verbunden als Speiskobalt: CoAs, das gewöhnlichste Kobalterz, ferner als Arsenikkobaltkies: $CoAs_3$, und Glanzkobalt: CoS_2, CoAs.

Mit Antimon verbunden als Arsenik-Antimon: $SbAs_3$.

Auch gewisse technisch angewandte Metalllegirungen enthalten Arsen, so das Spiegelmetall (Kupfer, Zinn, Arsen, — Kupfer, Zinn, Zink, Arsenik, — Kupfer, Zinn, Zink, Arsen, Platin) und die Bleischrote, welche immer etwas Arsen enthalten. Die Legirungen des Arsens sind weiss oder röthlich, vollkommen metallglänzend, leicht schmelzbar und spröde. Bei Luftzutritt erhitzt, entwickeln sie zum Theil arsenige Säure, theils verwandeln sie sich in arsensaure Metalloxyde.

Mit Salpetersäure oder Königswasser erhitzt, geben sie ebenfalls arsensaure Metalloxyde. Mit Salpeter geschmolzen, liefern sie arsensaures Kali.

Antimon.

Syn. Spiessglanz. Symb. Sb. Aeq. 120,3. Specif. Gewicht. 6,7

Eigenschaften.

Das Antimon besitzt eine bläulich weisse Farbe, vollkommenen Metallglanz, ein krystallinisch-blättriges Gefüge, ist spröde, leicht zu pul-

vern, und leicht schmelzbar. Es schmilzt bei etwa 450° C. und krystallisirt beim Erstarren in Rhomboëdern. Erst in sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich.

An der Luft verändert sich das Antimon bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wird es aber an der Luft bis zum Schmelzen erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt zu Antimonoxyd, welches sich als weisser, geruchloser Rauch erhebt. Wirft man eine geschmolzene rothglühende Antimonkugel von einiger Höhe auf den Boden, so bilden sich zahllose kleinere glühende Kügelchen, die radienförmig auseinander laufen.

Das Antimon wird weder von Salzsäure, noch von verdünnter Schwefelsäure angegriffen, Salpetersäure verwandelt es in ein weisses unlösliches Pulver, gewöhnlich ein Gemenge von Antimonoxyd und Antimonsäure, dagegen wird es von Königswasser leicht, je nach der Dauer der Einwirkung zu Chlorür oder Chlorid, gelöst.

Im gepulverten Zustande verbrennt es im Chlorgase schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Antimonchlorid.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Antimon findet sich nur selten gediegen in der Natur, meist an Schwefel gebunden und an Sauerstoff. Von seinen natürlich vorkommenden Verbindungen wird weiter unten die Rede sein.

Gewinnung.

Gewinnung. Das Antimon wird hüttenmännisch dargestellt. Die wesentlichen Momente des Verfahrens sind folgende:

Das Grauspiessglanzerz, das gewöhnlichste Antimonerz, wird aus dem Gestein ausgeschmolzen, hierauf geröstet, wobei aller Schwefel des Schwefelantimons verbrennt und das Antimon oxydirt wird, und hierauf das so geröstete Erz in mässiger Glühhitze mit Kohle und Pottasche zusammengeschmolzen, wobei sich das Antimon als Regulus ausscheidet.

Das käufliche Antimon ist meist arsenhaltig.

Das so gewonnene Antimon ist aber nie chemisch rein, sondern enthält geringe Mengen von Eisen, Blei, Arsen und Schwefel. Dass das käufliche Antimon gewöhnlich Arsen enthält, ist insofern wichtig zu wissen, da das Antimon zur Bereitung mancher als Arzneimittel wichtiger Antimonverbindungen und Antimonpräparate dient, und selbe, wenn man käufliches Antimon anwendet, dadurch arsenhaltig werden können.

Von Arsen befreit man das käufliche Antimon durch Schmelzen mit $^1/_{10}$ Salpeter in einem Tiegel, wobei das Arsen als arsensaures Kali in die Schlacke geht. Doch muss das Schmelzen, um vollkommen arsenfreies Antimon zu erhalten, gewöhnlich mehrmals wiederholt werden.

Im Kleinen erhält man reines Antimon durch Zusammenschmelzen von 100 Thln. Schwefelantimon, 42 Thln. Eisenfeile, 10 Thln. wasserfreiem schwefelsaurem Natron und 2 Thln. Holzkohle.

Geschichtliches

Geschichtliches. Einige Verbindungen des Antimons scheinen schon den Alten bekannt gewesen zu sein. Das Metall wurde aber erst im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus beschrieben. Seine Verbindungen haben vorzüglich Proust und Berzelius näher kennen gelehrt.

Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff.

Man nimmt zwei eigenthümliche Oxydationsstufen des Antimons an. Ihre Zuzammensetzung ist folgende:

		Antimon	Sauerstoff
SbO_3	= Antimonoxyd	120,3	: 24
SbO_5	= Antimonsäure	120,3	: 40.

Das erste dieser Oxyde ist eine schwache Base, das zweite eine Säure. Beide sind durch Kohle und Wasserstoff leicht reducirbar.

Eine früher angenommene Oxydationsstufe, SbO_4, wird gegenwärtig als eine Verbindung der beiden obigen, als antimonsaures Antimonoxyd: SbO_3, $SbO_5 = 2(SbO_4)$, fast allgemein betrachtet.

Antimonoxyd: SbO_3.

Eigenschaften.

Das Antimonoxyd findet sich im Mineralreiche als Antimonblüthe und Antimonocker theils in wohlausgebildeten glänzenden Rhombensäulen des rhombischen Systems von weisser bis gelblich-grauer Farbe, oder auch als erdiger amorpher Ueberzug anderer Antimonerze.

Auch künstlich lässt es sich krystallisirt erhalten, aber bald in Formen des rhombischen Systems, bald in Octaëdern, es ist demnach dimorph. Krystallisirt erhält man es durch Verbrennen des Antimons an der Luft, wobei sich die weissen Dämpfe des gebildeten Antimonoxyds zu glänzenden Krystallen, den sogenannten Spiessglanzblumen, verdichten.

Durch Zersetzung von Antimonchlorür mit kohlensaurem Natron erhält man es als ein krystallinisches, durch Behandlung von Schwefelantimon mit Salpetersäure als amorphes weisses Pulver.

Das Antimonoxyd wird beim Erhitzen gelb, schmilzt bei höherer Temperatur, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und verflüchtigt sich in hohen Hitzegraden. Bei Luftzutritt erhitzt, verwandelt es sich unter Sauerstoffaufnahme in antimonsaures Antimonoxyd, welches nicht flüchtig ist; es kann daher das Antimonoxyd nur bei abgehaltener Luft sublimirt werden.

In Wasser ist das Antimonoxyd nahezu unlöslich, löst sich aber in Chlorwasserstoffsäure auf; aus dieser Lösung schlagen Zink und Eisen metallisches Antimon nieder, unter gleichzeitiger Bildung von Antimonwasserstoffgas.

Das Antimonoxyd und seine Salze wirken bei innerlichem Gebrauche brechenerregend.

Das Antimonoxyd ist eine schwache Basis, und bildet mit Säuren die Antimonoxydsalze. Gegen starke Basen aber verhält es sich gewissermassen als Säure und verbindet sich damit, indem es sich darin auflöst.

Das Antimonoxyd und seine Verbindungen sind giftig, und wirken brechenerregend.

Digitized by Google

Verbindungen des Antimonoxyds mit Säuren. Antimonoxydsalze.

Antimonoxydsalze.

Die Antimonoxydsalze erhält man durch Einwirkung der Säure auf das Metall oder auf Antimonoxyd. Sie sind farblos oder gelblich, zeigen metallischen Geschmack und wirken brechenerregend. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn selbe flüchtig ist. In Wasser sind sie meist unlöslich, lösen sich aber in Salzsäure auf. In ihren Auflösungen erzeugt Schwefelwasserstoff einen orangerothen Niederschlag von Schwefelantimon, durch viel Wasser werden sie in unlösliche basische, und lösliche saure Salze verwandelt. Gegenwart von Weinsäure verhindert die Fällung. Mit organischen Säuren bildet das Antimonoxyd zum Theil lösliche Doppelsalze, von welchen das weinsaure Antimonoxyd-Kali, der Brechweinstein, als Arzneimittel wichtig ist. Wir werden dieses Salz in der organischen Chemie erst näher kennen lernen.

Antimonsäure: SbO_5.

Eigenschaften.

Man erhält die Antimonsäure durch Behandlung des Antimons mit Salpetersäure oder Königswasser, oder durch Zersetzung von Antimonchlorid mit Wasser: ($SbCl_5 + 5\,HO = 5\,HCl + SbO_5$), als Antimonsäurehydrat nach der Formel SbO_5, HO zusammengesetzt.

Das Antimonsäurehydrat ist ein weisses, in Wasser kaum in Spuren lösliches geschmackloses Pulver, welches aber Lackmus röthet. Auch in anderen Säuren ist es nicht, oder nur sehr wenig löslich.

Erhitzt verliert das Antimonsäurehydrat sein Wasser leicht, und verwandelt sich in wasserfreie Antimonsäure, welche ein blass citronengelbes beim Erhitzen dunkler werdendes Pulver darstellt, welches in Wasser und Säuren ebenfalls nicht oder nur schwierig löslich ist. Geglüht entwickelt sie Sauerstoffgas und verwandelt sich in antimonsaures Antimonoxyd, ein weisses, unschmelzbares Pulver.

Die Antimonsäure ist eine schwache Säure, und löst sich beim Kochen mit concentrirter Kalilauge auf.

Verbindungen der Antimonsäure mit Basen. Antimonsaure Salze.

Antimonsaure Salze.

Die antimonsauren Salze sind grösstentheils ungefärbt, meist in Wasser unlöslich, mit Ausnahme der antimonsauren Alkalien, und werden schon durch schwache Säuren zersetzt. Aus ihren Lösungen fällen Säuren Antimonsäurehydrat. Von diesen Salzen finden die Kalisalze eine besondere Erwähnung.

Neutrales antimonsaures Kali: KO, SbO_5, erhält man durch Schmelzen von Antimon mit Salpeter, nach Auslaugen des Salpeters als eine gummi-

Digitized by Google

artige, weisse, unkrystallisirbare, in kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht lösliche Masse.

Wird neutrales antimonsaures Kali längere Zeit mit überschüssigem Kalihydrat erhitzt, so geht es in metantimonsaures Kali über, ein Salz, welches aus Natronlösungen metantimonsaures Natron als weissen Niederschlag fällt, während gewöhnliches antimonsaures Kali in Natronlösungen keinen Niederschlag erzeugt.

Man erhält das metantimonsaure Kali durch Behandlung des mit Kalihydrat geschmolzenen antimonsauren Kalis mit wenig Wasser, welches das metantimonsaure Kali auflöst, und beim Verdunsten in prismatischen Krystallen von der Formel $2\,KO, SbO_5$ absetzt. Es ist also in diesem Salze eine Säure enthalten, welche zweibasisch ist, während die gewöhnliche Antimonsäure einbasisch ist. In der That besitzt auch die aus den metantimonsauren Salzen abgeschiedene Säure von der gewöhnlichen etwas abweichende Eigenschaften; sie löst sich nämlich viel leichter in Salzsäure, und auch in Ammoniak auf. Allmählich verwandelt sich aber die Metantimonsäure im freien Zustande und in ihren Salzen von selbst wieder in gewöhnliche Antimonsäure. Diese Verhältnisse bieten vieles Dunkle dar.

Behandelt man die mit Kalihydrat geschmolzene Masse von antimonsaurem Kali mit viel Wasser, so scheidet sich saures metantimonsaures Kali: $KO, HO \,.\, SbO_5 + 6$ aq. als schwer lösliches körnig krystallinisches Pulver ab.

Das saure metantimonsaure Kali ist ein Reagens zur Erkennung des Natrons.

Wegen der Fällung der Natronsalze durch metantimonsaures Kali wird diese Verbindung als Reagens auf Natronsalze angewendet. Sie muss aber zu diesem Zwecke frisch bereitet sein.

Saures antimonsaures Kali: $KO, 2\,SbO_5$.

Diese früher unter dem Namen *Antimonium diaphoreticum ablutum* in der Medicin angewandte Verbindung erhält man durch Fällung einer Lösung von neutralem antimonsauren Kali durch Kohlensäuregas als blendend weisses Pulver.

Antimonium diaphoreticum ablutum.

Mehrere Salze der Antimonsäure werden beim Erhitzen vorübergehend glühend, und dadurch in bisher unerklärter Weise ohne Gewichtsveränderung in der Art verändert, dass sie nun durch Säuren nicht mehr zersetzt werden können.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der antimonsauren Salze ist gewöhnlich das antimonsaure Kali.

Antimon und Wasserstoff.

Es ist eine Verbindung des Antimons mit Wasserstoff bekannt, welche die grösste Analogie mit dem Arsenwasserstoffgas darbietet, das

Digitized by Google

Antimonwasserstoffgas: Sb, H_3.

Analogien desselben mit dem Arsenwasserstoffgase.

Farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, angezündet, mit grünlichweisser Flamme, aus der sich ein weisser Rauch erhebt, verbrennend.

Seine Bildungsweisen und sein Verhalten sind ganz denen des Arsenwasserstoffs analog. Wird Zink mit einer verdünnten Säure bei Gegenwart von Antimonoxyd behandelt, so entwickelt sich dieses Gas, seine Flamme setzt auf Porzellan schwarze Flecken von Antimon ab, und durch eine an einer Stelle glühende Röhre geleitet, zerfällt es in Wasserstoff und in Antimon, welches sich als glänzender Metallspiegel in der Röhre abscheidet.

Antimonsauerstoffverbindungen geben daher im Marsh'schen Apparate ganz ähnliche Erscheinungen wie Arsenverbindungen, doch lassen sich ebensowohl die auf Porzellan erzeugten Flecken, als auch die Metallspiegel bei weiterer geeigneter Behandlung leicht von einander unterscheiden. Auch ihr äusseres Ansehen zeigt charakteristische Verschiedenheiten. Wird Antimonwasserstoffgas in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von Antimonsilber: $SbAg_3$, aus.

Verbindungen des Antimons mit Salzbildnern. Haloidverbindungen des Antimons.

Unter diesen bieten nur die mit Chlor besonderes Interesse dar. Man unterscheidet zwei den Oxyden proportionale Verbindungen:

$SbCl_3$ = Antimonchlorür,
$SbCl_5$ = Antimonchlorid.

Antimonchlorür: $SbCl_3$.

Butyrum Antimonii.

Antimonchlorür führte bei den älteren Chemikern die Bezeichnung Antimonbutter: Butyrum Antimonii.

Das Antimonchlorür oder Dreifach-Chlorantimon stellt eine weisse, krystallinische, butterartige, bei 72° C. schmelzende und bei 230° C. siedende Masse dar, welche ihrer Consistenz wegen von den älteren Chemikern Antimonbutter genannt wurde.

Algarothpulver.

An der Luft zerfliesst es zu einer trüben Flüssigkeit; mit viel Wasser aber zusammengebracht, wird es unter Abscheidung eines weissen Niederschlags zersetzt, der unter dem Namen Algarothpulver früher in der Medicin Anwendung fand, und eine Verbindung von Antimonoxyd mit Antimonchlorür ist. Seine Formel ist: $SbCl_3$, $5\,SbO_3$. Wenn man das Antimonchlorür vor dem Vermischen mit Wasser mit einer concentrirten Lösung von Weinsäure, oder auch mit Salzsäure versetzt, so kann

Digitized by Google

es mit viel Wasser vermischt werden, ohne dass ein Niederschlag entsteht.

Das Antimonchlorür wirkt sehr ätzend, man wendet es daher in der Medicin als Aetzmittel, und seine Auflösung zum Bronciren des Eisens an.

Das Antimonchlorür ist ein in der Chirurgie angewandtes Aetzmittel.

Man erhält das Antimonchlorür durch Einwirkung von Chlor auf überschüssig vorhandenes Antimon; am einfachsten aber durch Destillation eines Gemenges von 1 Thl. Antimon und 2 Thln. Quecksilberchlorid, oder durch Auflösen von Schwefelantimon in Salzsäure, Abdampfen der Lösung und Destillation des Rückstandes der abgedampften Lösung

Antimonchlorid: $SbCl_5$.

Antimonchlorid.

Das Antimonchlorid ist eine farblose, schwere, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von schwach saurem Geruche, beim Erhitzen Chlor abgebend, und sich in Antimonchlorür verwandelnd. Auch an andere Stoffe, namentlich organische, gibt es leicht einen Theil seines Chlors ab. Mit Wasser zerfällt es unter starker Erhitzung in Chlorwasserstoff und Antimonsäure: ($SbCl_5 + 5\,HO = 5\,HCl + SbO_5$).

Das Antimonchlorid bildet sich beim Verbrennen des Antimons in Chlorgas bei Ueberschuss des letzteren. Antimon als Pulver in eine Flasche mit Chlorgas geschüttet, verbrennt mit grossem Glanze zu Chlorid.

Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

Die Schwefelverbindungen des Antimons sind ebenfalls Sulfosäuren.

Auch die Verbindungen des Antimons mit Schwefel sind seinen Oxyden proportional zusammengesetzt, nämlich:

SbS_3 = Antimonsulfür,
SbS_5 = Antimonsulfid.

Beide Verbindungen sind Sulfosäuren, und lösen sich als Sulfosalze in Schwefelalkalien auf.

Antimonsulfür: SbS_3.

Grauspiessglanzerz.

Das Antimonsulfür oder Dreifach-Schwefelantimon kommt im Mineralreiche als das häufigste Antimonerz unter dem Namen Grauspiessglanzerz oder Antimonglanz vor. Es bildet meist lange, säulenartige Krystalle des rhombischen Systems, oder krystallinisch-blättrige und strahlige Massen von ausgesprochenem Metallglanz und blei- oder stahlgrauer Farbe. Es ist spröde, leicht schmelzbar und in stärkerer Hitze bei Luftabschluss flüchtig. Wird es in geschmolzenem Zustande plötzlich abgekühlt, so stellt es eine dunkelbraune, amorphe Masse dar, welche ein etwas geringeres specifisches Gewicht zeigt, und Nichtleiter der Elek-

Digitized by Google

tricität ist, während das ursprüngliche Schwefelantimon die Elektricität leitet.

An der Luft erhitzt (geröstet), verwandelt es sich in schweflige Säure und Antimonoxyd, letzteres aber tritt mit einem Theile unzersetzten Schwefelantimons selbst in Verbindung. Eine derartige Verbindung ist das Spiessglanzglas, welches man durch unvollständiges Rösten des Grauspiessglanzerzes und Zusammenschmelzen der oxydirten Masse als eine glasartige braune bis hyacinthrothe Masse darstellt. Eine ähnliche Verbindung kommt ferner im Mineralreiche als Rothspiessglanzerz in rothen Krystallen nach der Formel SbO_3, $2\,SbS_3$ zusammengesetzt, vor.

Spiessglanzglas.

Hepar und *Crocus Antimonii* sind obsolete pharmaceutische Präparate, die ebenfalls Oxysulfurete des Antimons, d. h. Verbindungen von Antimonsulfür mit Antimonoxyd sind. Ein Gemenge von Antimonsulfür und Antimonoxyd ist der Kermes oder Mineralkermes der Pharmacie, ein dunkelrothes Pulver.

Hepar. Crocus Antimonii.

Mineralkermes.

In concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst sich das Antimonsulfür unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zu Antimonchlorür auf. Durch Schwefelwasserstoff wird es in der Hitze, indem sich Schwefelwasserstoff bildet, reducirt. Das Antimonsulfür lässt sich künstlich durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile oder durch Zersetzung des Antimonoxyds oder Chlorürs mittelst Schwefelwasserstoffgas darstellen. Auf letztere Weise gewonnen, ist es ein schön orangerother Niederschlag.

Das käufliche Schwefelantimon (Grauspiessglanzerz) ist beinahe immer arsenhaltig. Es werden daher die aus solchem Schwefelantimon dargestellten Präparate meist auch arsenhaltig.

Das Schwefelantimon: SbS_3, bildet einen Bestandtheil sehr zahlreicher Mineralien, in denen es mit anderen Schwefelmetallen verbunden ist.

So kommt es mit Schwefelblei als Zinkenit, Plagionit und Jamesonit vor, desgleichen als Boulangerit, Geokronit und Kilbrikenit.

Mit Schwefeleisen bildet es den Berthierit.

Mit Schwefelkupfer und Schwefelblei den Bournonit und Antimonkupferglanz.

Mit Schwefelblei das dunkle Rothgültigerz, Schwarzgültigerz, den Miargyrit.

Mit Schwefelsilber und Schwefelblei das Schilfglaserz.

Mit Schwefelsilber und mehreren anderen Schwefelmetallen, Schwefelarsen, Schwefelkupfer, Schwefeleisen, den Polybasit.

Mit Schwefeleisen, Schwefelzink und Schwefelkupfer, Schwefelarsen die sogenannten Fahlerze.

Antimonsulfid: SbS_5.

Fünffach-Schwefelantimon. Goldschwefel. *Sulfur auratum.*

Das Fünffach-Schwefelantimon oder Antimonsulfid erhält man durch

Digitized by Google

Fällung des Antimonchlorids mit Schwefelwasserstoff, oder durch Behandlung des Antimonsulfid-Schwefelnatriums mit einer Säure als schön orangerothes Pulver. Beim Erhitzen zerfällt dasselbe in Schwefel und Antimonsulfür. Seine übrigen Eigenschaften sind denen des Antimonsulfürs analog.

Das Antimonsulfid ist ein vielfach angewendetes Arzneimittel. Es führt in der Medicin und Pharmacie den Namen Goldschwefel oder *Sulfur auratum Antimonii*. Das Antimonsulfid ist eine wohlcharakterisirte Sulfosäure, und verbindet sich mit Sulfobasen zu Sulfosalzen. Von diesen verdient besondere Erwähnung: Goldschwefel. Sulfur auratum Antimonii.

Antimonsulfid-Schwefelnatrium: $3\,NaS,\ SbS_5 + 18$ aq.

Schlipp'sches Salz.

Diese Verbindung bildet blassgelbe, regelmässige Tetraëder von bitterlich alkalischem Geschmack. Die Krystalle sind in Wasser löslich und aus der Lösung fällen Säuren Antimonsulfid als schön orangerothen Niederschlag. Es wird deshalb diese Verbindung zur Darstellung des Goldschwefels benutzt. Die Fällung durch Säuren erläutert nachstehende Formelgleichung: Schlipp'sches Salz

$$3\,NaS,\ SbS_5 + 3\,(SO_3,\ HO) = 3\,(NaO,\ SO_3) + 3\,HS + SbS_5.$$

Das Antimonsulfid-Schwefelnatrium erhält man, indem man Grauspiessglanzerz mit Natronlauge und Schwefel kocht, aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz aus.

Legirungen des Antimons.

Das Antimon legirt sich leicht mit den meisten Metallen, zuweilen unter Feuererscheinung. Die Antimonlegirungen sind in der Regel von schöner weisser Farbe, haben ausgezeichneten Metallglanz und sind bei vorwaltendem Antimongehalte spröde. Einige davon kommen natürlich vor, so das schon beim Arsen erwähnte Arsenikantimon, eine Verbindung von Arsen und Antimon, das Spiessglanzsilber: Silber und Antimon. Natürlich vorkommende Legirungen von Nickel und Antimon sind der Antimonnickel und der Nickelantimonglanz, eine Verbindung von Schwefelnickel mit Antimonnickel: NiS_2, $NiSb_2$. Legirungen des Antimons.

Von den künstlich dargestellten Antimonlegirungen finden mehrere technische Anwendungen. So ist das zu Thee- und Kaffeekannen etc. verarbeitete Britanniametall eine Legirung von Kupfer, Zinn und Antimon; zuweilen aber enthält das Britanniametall auch Zink und Wismuth, und zuweilen besteht es nur aus Zinn und Antimon. Das Spiegelmetall ist eine Legirung von Kupfer, Blei und Antimon, die Legirung der Buchdruckerlettern: das Schriftgiessermetall, besteht aus Blei und Antimon.

Titan.

Symb. Ti. Aeq. 25. Specif. Gewicht ?

Eigenschaften, Vorkommen, Darstellung.

Das Titan kennt man bis jetzt nur als graues, schweres, dem Eisen ähnliches Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft mit blendendem Glanze zu Titansäure verbrennt, schon bei 100° C. das Wasser zersetzt und von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird.

Das Titan findet sich in der Natur nicht gediegen, wohl aber in Verbindung mit anderen Elementen in mehreren Mineralien. Die wichtigeren Mineralien, in welchen Titan enthalten ist, sind folgende: Anatas und Rutil, Titansäure enthaltend; auch der Brookit enthält fast reine Titansäure; — Titanit: Kieselsaurer Kalk mit Titansäure; — Perowskit; — Titansaurer Kalk; — Aeschynit, Titansäure, Niobsäure, Cer- und Lanthanoxyde enthaltend, — und endlich Titaneisen: Titansaures Eisenoxydul.

Das Titan wurde bisher nur durch Erhitzen von Fluortitankalium mit Kalium erhalten.

Das Titan wurde 1791 von Gregor im Titaneisen entdeckt. Klaproth wies es bald darauf im Rutil nach, und studirte seine chemischen Verhältnisse genauer.

Verbindungen des Titans.

Die wichtigeren sind:

Die Titansäure: TiO_2,
Stickstoff-Titan: Ti_3N_2,
Cyan-Stickstofftitan: $TiCy, 3Ti_3N_2$,
Titanchlorid: TiCl.

Titansäure,

Die Titansäure kommt in der Natur mehr oder weniger rein als Rutil, Anatas und Brookit vor.

Als Rutil bildet sie gelblich- oder röthlichbraune, glänzende Krystalle des tetragonalen Systems. Als Anatas bildet sie zwar ebenfalls quadratische Krystalle, welche sich aber nicht auf die des Rutils zurückführen lassen; als Brookit endlich krystallisirt sie im rhombischen Systeme, sie ist demnach trimorph.

sie ist trimorph.

Künstlich dargestellt, ist die Titansäure ein weisses Pulver, welches beim Glühen gelb und braun wird, aber nicht schmilzt. Die Titansäure ist, geglüht, in Säuren und Alkalien löslich. Die titansauren Salze kommen theils natürlich vor, wie im Sphen oder Titanit als titansaurer Kalk, und im Titaneisen als titansaures Eisenoxydul, theils werden sie durch Zusammenschmelzen oder auch auf nassem Wege künstlich erhalten. In Wasser sind sie meistens unlöslich.

Die Titansäure bildet sich beim Verbrennen des Titans an der Luft,

wird aber gewöhnlich aus Rutil auf einem ziemlich umständlichen Wege dargestellt.

Stickstofftitan erhält man durch Glühen von Titanchlorid-Ammoniak in einem Strome von Ammoniakgas in violett-kupferfarbenen Schüppchen von vollkommenem Metallglanz. Diese Verbindung ist Ti_3N_2. Es bestehen aber auch Verbindungen TiN und Ti_5N_3. Stickstofftitan.

Cyanstickstofftitan, dessen Zusammensetzung erst in der organischen Chemie ihre Erläuterung findet, muss insofern besonders erwähnt werden, als sich diese Verbindung nicht selten in Hohöfenschlacken in kupferrothen, stark glänzenden Würfeln vorfindet. Cyanstickstofftitan.

Titanchlorid erhält man durch Glühen von Rutilpulver und Kohle in trockenem Chlorgas. Es ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Liquidum. Titanchlorid.

Das Titan und seine Verbindungen bieten bisher ausser ihrem theoretischen kein weiteres Interesse dar.

Tantal. Niobium. Vanad.

Tantal Ta. Aeq. 68,8 Niobium Nb. Aeq. ? Vanad V. Aeq. 68,6.

Diese Metalle sind noch wenig studirt, sehr selten, und ohne praktisches Interesse.

Tantal wurde von Hatchett, Niobium von H. Rose und Vanad von Sefsström entdeckt.

Die beiden erstgenannten Metalle finden sich als Säuren, Tantalsäure und Niobsäure, in Verbindung mit Basen in mehreren unter dem Namen Tantalite oder Columbite zusammengefasste Mineralien, die im Ganzen selten, vorzugsweise bei Bodenmais in Baiern, in Schweden und Nordamerika gefunden werden. Mit Sauerstoff bilden diese Metalle der Zinnsäure und Titansäure ähnliche Säuren.

Das Vanad oder Vanadin findet sich ebenfalls sehr selten als vanadsaures Bleioxyd und Kupferoxyd, und als Einmengung im Uranpecherz und gewissen schwedischen Eisensorten und Eisenerzen. Die Vanadsäure ist braunroth, und bildet mit Basen farblose, gelbe oder rothe Salze. Ihre Formel ist VO_3.

Wolfram.

Symb. W. Aeq. 92. Specif. Gewicht 17.

Das Wolfram findet sich in der Natur nur sparsam und nie gediegen, sondern als Wolframsäure an Basen gebunden. Es ist ein stahlgraues, hartes, sprödes, höchst strengflüssiges Metall, welches an der Luft sich Eigenschaften, Vorkommen, Darstellung.

nicht verändert, aber als Pulver beim Erhitzen an der Luft zu Wolframsäure verbrennt.

Man gewinnt es durch Reduction von Wolframsäure mittelst Kohle oder Wasserstoff in sehr hoher Hitze.

Von seinen Verbindungen ist die wichtigste die Wolframsäure: WO_3.

Wolframsäure.

Die Wolframsäure stellt ein schön gelbes Pulver dar, und bildet mit Basen die wolframsauren Salze. Die Verbindungen mit den Alkalien, durch Auflösen der Wolframsäure in kaustischen Alkalien dargestellt, sind in Wasser löslich, und krystallisirbar. Säuren schlagen aus ihren Auflösungen unreine Wolframsäure nieder. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Wolframsäure zu reducirenden Agentien. Fällt man aus einem löslichen wolframsauren Salz die Wolframsäure, und bringt nun in die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag von Wolframsäure suspendirt ist, Zink und Salzsäure, so erhält man eine tief blau gefärbte Lösung von wolframsaurem Wolframoxyd: WO_2, WO_3; nach einigem Stehen scheiden sich aus der Lösung metallglänzende, kupferrothe Blättchen von Wolframoxyd aus.

Von den wolframsauren Salzen findet sich natürlich der wolframsaure Kalk als Scheelit, und das wolframsaure Eisenoxydul-Manganoxydul als Wolfram. Letzteres Mineral ist das häufigste Wolframerz.

Auch Verbindungen des Wolframs mit Schwefel, Chlor und Stickstoff sind bekannt.

Die Wolframsäure wurde von Scheele 1781 als eine eigenthümliche erkannt, das Metall selbst aber erst einige Jahre später von den Gebrüdern De-Lugart isolirt.

Molybdän.

Symb. Mo. Aeq. 46. Specif. Gewicht 7,5.

Eigenschaften.

Das Molybdän ist ein silberweisses, stark glänzendes, sprödes Metall. Es ist im höchsten Grade strengflüssig, läuft an der Luft allmählich an, und verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Molybdänsäure. In Salpetersäure und kochender Schwefelsäure löst es sich auf.

Man erhält das Molybdän am besten durch Reduction des Molybdänchlorids mittelst Wasserstoff in hoher Hitze.

Das Molybdän findet sich in der Natur nicht gediegen, sondern vorzugsweise an Schwefel gebunden als Molybdänglanz, ein dem äusseren Ansehen nach dem Graphit sehr ähnliches und früher auch damit verwechseltes Mineral, und ausserdem als molybdänsaures Bleioxyd.

Das Molybdän wurde bereits 1778 von Scheele in der Molybdänsäure als eigenthümliches Metall erkannt. Das Metall selbst wurde 1782 von Hjelm isolirt. Seine Verbindungen studirten besonders Berzelius und Wöhler.

Digitized by Google

Verbindungen des Molybdäns.

Das Molybdän verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff.

Man kennt ein Molybdänoxydul: MoO, ein Molybdänoxyd: MoO_2, und eine Molybdänsäure: MoO_3. Letztere bietet praktisches Interesse dar.

Molybdänsäure.

Die Molybdänsäure stellt ein weisses, krystallinisches, stark glänzendes Pulver dar, welches in der Glühhitze schmilzt, und sich in offenen Gefässen als weisser Rauch verflüchtigt. In Wasser ist die Molybdänsäure kaum löslich; auch in Säuren löst sich die geglühte Molybdänsäure wenig auf; die nicht geglühte ist aber in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure leicht löslich. So wie sie im festen Zustande durch Wasserstoff in hoher Temperatur zu Métall reducirt wird, so wird sie auch in ihren Auflösungen durch reducirende Agentien leicht in niedrigere Oxyde übergeführt. Mit Zink und Salzsäure versetzt, färbt sie sich blau, indem sie sich dabei in molybdänsaures Molybdänoxyd verwandelt; zuletzt fällt schwarzes Molybdänoxydul nieder.

Molybdänsaure Salze.

Mit den Basen bildet die Molybdänsäure wohlcharakterisirte Salze: die molybdänsauren Salze. Dieselben sind farblos oder gelb, meist krystallisirbar und meist in Wasser unlöslich. Nur die molybdänsauren Alkalien sind in Wasser leicht löslich. Die Molybdänsäure ist eine ziemlich starke Säure; sie röthet Lackmus, und treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien aus.

Man stellt die Molybdänsäure durch Auflösen von Molybdän in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung, oder durch Erhitzen von molybdänsaurem Ammoniak dar, wobei das Ammoniak entweicht und die Molybdänsäure in Gestalt weisser Blättchen zurückbleibt.

Von den molybdänsauren Salzen sind folgende hier besonders zu erwähnen:

Molybdänsaures Ammoniak

Molybdänsaures Ammoniumoxyd. Das neutrale Salz hat die Formel: NH_4O, MoO_3. Man erhält es durch Auflösen von Molybdänsäure in überschüssigem concentrirten Ammoniak und Fällen der in einem verschliessbaren Glase enthaltenen Auflösung mit Weingeist. Dieses Salz stellt rechtwinklige vierseitige Prismen dar. Wird seine Lösung abgedampft, so verliert es einen Theil seines Ammoniaks und verwandelt sich in saures molybdänsaures Ammoniak: NH_4O, $2\,MoO_3$, ein weisses krystallinisches Pulver.

Ist ein sehr empfindliches Reagens auf Phosphorsäure

Die Auflösung des molybdänsauren Ammoniumoxyds durch Rösten von fein zerriebenem Molybdänglanz (Schwefelmolybdän) und Digestion mit Ammoniak dargestellt, verhält sich gegen Phosphorsäure in sehr charakteristischer Weise, und wird als das empfindlichste Reagens auf letztere Säure angewendet, besonders dann, wenn die Phosphorsäure in saurer Lösung nachgewiesen werden soll.

Setzt man nämlich zur Auflösung des molybdänsauren Ammoniaks etwas Salzsäure, so bildet sich ein Niederschlag von Molybdänsäure, der von mehr Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst wird. Bringt man nun eine Phosphorsäure haltende Lösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, und scheidet beim Erwärmen einen schön gelben Niederschlag ab, der Molybdänsäure, Ammoniak und sämmtliche Phosphorsäure enthält. Man kann sich daher dieses Verhaltens auch zur Trennung der Phosphorsäure bedienen.

Molybdänsaures Bleioxyd. Gelbbleierz.

Molybdänsaures Bleioxyd. Dieses Salz findet sich in der Natur als Gelbbleierz: PbO, MoO_3, in schön gelben tetragonalen Krystallen, oder bräunlich gelben derben Massen.

Von den übrigen Verbindungen des Molybdäns mit Schwefel, Chlor u. s. w. ist das Schwefelmolybdän: MoS_2, das verbreitetste Molybdänerz: der Molybdänglanz; das Sulfid MoS_3 ist eine Sulfosäure. Mit Chlor bildet das Molybdän ein Chlorür und ein Chlorid; beide sind feste, sublimirbare Körper und werden durch Wasserstoff in starker Glühhitze zu Metall reducirt.

Chrom.

Symb. Cr. Aeq. 26,2. Specif. Gewicht 6,8.

Eigenschaften.

Die Eigenschaften des Chroms zeigen, je nach seiner Darstellungsweise, einige Verschiedenheiten.

Durch Kohle bei sehr hoher Temperatur aus seinem Oxyde reducirt, ist es ein stahlgraues, ausserordentlich strengflüssiges, nur bei der Hitze der Deville'schen Gebläselampe, und zwar schwieriger wie Platin schmelzbares Metall, welches eine sehr bedeutende Härte besitzt und Glas schneidet. Auf diese Art reducirt, wird es von Salzsäure sehr leicht aufgelöst, von Schwefelsäure aber wenig und von Salpetersäure gar nicht angegriffen.

Durch Reduction des Chromchlorids mittelst Natrium gewonnen, bildet es glänzende Krystalle des tesseralen Systems, welche der Einwirkung aller Säuren, und selbst der des Königswassers, widerstehen.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Chrom findet sich in der Natur nicht gediegen, sondern nur in Verbindung mit Sauerstoff, hauptsächlich als Chromeisenstein.

Gewinnung.

Gewinnung. Das Chrom hat noch keine Anwendung als Metall gefunden; es wird daher auch nicht im Grossen dargestellt. Im Kleinen erhält man es durch Reduction von Chromoxyd durch Kohle bei stärkster Weissgluth, oder durch Reduction von Chromchlorid durch Natrium, ebenfalls in hoher Temperatur. Je nach der angewandten Methode der Darstellung besitzt es abweichende Eigenschaften.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Chrom wurde 1797 von Vauquelin entdeckt.

Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff.

Es sind drei Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff bekannt, nämlich:

		Chrom		Sauerstoff
CrO	= Chromoxydul	26,2	:	8
Cr_2O_3	= Chromoxyd	52,4	:	24
CrO_3	= Chromsäure	26,2	:	24

Diese Verbindungen sind, wie aus ihren Formeln erhellt, dem Eisenoxydul, dem Eisenoxyd und der Eisensäure proportional zusammengesetzt. In der That ist auch das Chromoxydul dem Eisenoxydul, und das Chromoxyd dem Eisenoxyd und der Thonerde isomorph. Auch eine dem Eisenoxyduloxyd entsprechende Verbindung des Chromoxyduls mit dem Chromoxyd existirt, nämlich Cr_3O_4 oder CrO, Cr_2O_3.

Das Chromoxydul und Chromoxyd sind Salzbasen. Die Oxyde des Chroms sind durch Wasserstoff nicht, durch Kohle nur schwierig zu Metall reducirbar.

Das Chromoxydul ist sehr wenig bekannt, da es so sehr oxydirbar ist, dass es das Wasser zersetzt.

Chromoxyd: Cr_2O_3.

Eigenschaften.

Das Chromoxyd stellt ein dunkel grasgrünes, unschmelzbares Pulver dar, welches nach dem Glühen in allen Säuren fast unlöslich ist, oder es bildet grünschwarze, glänzende, sehr harte Krystalle, die mit Thonerde und Eisenoxyd isomorph sind. In Wasser ist das Chromoxyd vollkommen unlöslich, und ertheilt den Glasflüssen eine schön grüne Farbe. Es macht in der That den färbenden Bestandtheil des Smaragds aus, und wird auch als grüne Farbe in der Porzellanmalerei gebraucht. Das Chromoxyd ist eine Salzbase; es verbindet sich aber auch mit Basen. Das Chromoxyd kann auf sehr verschiedene Weise dargestellt werden. Amorph als grünes Pulver erhält man es durch Glühen von saurem chromsauren Kali mit kohlensaurem Natron und Salmiak, und Ausziehen der geglühten Masse, wobei das Chromoxyd zurückbleibt, — durch Erhitzen von chromsaurem Quecksilberoxydul, oder von saurem chromsauren Ammoniumoxyd, — endlich durch Erhitzen von Chromsäure, oder Reduction derselben in Ammoniakgas oder Alkoholdampf. Krystallisirt wird das Chromoxyd erhalten, indem man den Dampf der Chlorchromsäure durch ein zum Glühen erhitztes Rohr leitet, oder durch Glühen eines Gemisches von saurem chromsauren Kali und Kochsalz.

Chromoxydhydrat.

Chromoxydhydrat. Das Chromoxydhydrat stellt ein bläulich graugrünes Pulver dar, welches sich in Säuren leicht zu Chromoxydsalzen auflöst. Man kann es mit 5 bis 7 Aequivalenten Wasser erhalten, welche

aber beim Erhitzen weggehen. Das Chromoxydhydrat wird durch Fällung eines Chromoxydsalzes mittelst kaustischer Alkalien als bläulichgrüner Niederschlag erhalten.

Verbindungen des Chromoxyds mit Säuren. Chromoxydsalze.

Chromoxydsalze.

Die Chromoxydsalze sind schön grün oder violett gefärbt und lassen das Licht mit rother Farbe durch. Dieselben sind nur zum Theil in Wasser löslich; die in Wasser unlöslichen lösen sich meistens in Salzsäure. Ihre wässrigen Lösungen röthen Lackmus. Beim Erhitzen verlieren die Chromoxydsalze ihre Säure, wenn dieselbe flüchtig ist. Einige Salze des Chromoxyds können in zwei verschieden gefärbten Modificationen erhalten werden: in einer grünen und in einer violetten Modification. Diese beiden Modificationen zeigen auch gegen Reagentien ein etwas abweichendes Verhalten. Ihre Lösungen sind aber immer grün.

Glasflüsse werden durch Chromoxydsalze grün gefärbt.

Die Chromoxydsalze bilden mit anderen Salzen gern Doppelsalze, und es kann das Chromoxyd, als mit der Thonerde und dem Eisenoxyd isomorph, im gewöhnlichen Alaun die Thonerde und im Eisenalaun das Eisenoxyd vertreten.

Die Chromoxydsalze bieten kein besonderes Interesse dar, es soll daher hier auch nur der Chrom-Alaun, ein Chromoxyd-Doppelsalz, näher erwähnt werden.

Schwefelsaures Chromoxyd-Kali: $KO, SO_3 . Cr_2O_3, 3\,SO_3 + 24$ aq.

Chromalaun.

Wenn man saures chromsaures Kali mit Schwefelsäure und Weingeist erwärmt, so wird die anfänglich rothe Auflösung durch Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd bald grün, und scheidet nach einiger Zeit grosse, tiefviolett bis schwarzroth gefärbte Octaëder aus, den sogenannten Chromalaun. Derselbe verhält sich, abgesehen von seiner Farbe, in allen übrigen Stücken dem gewöhnlichen Alaun vollkommen analog. In Wasser ist er mit grünlich violetter Farbe löslich. Wird die Lösung zum Kochen erhitzt, so wird sie grün und enthält dann beide Salze getrennt.

So wie es einen Kali-Chromalaun gibt, so kann man auch einen Natron- und Ammoniak-Chromalaun darstellen.

Chromoxyd und Basen.

Da das Chromoxyd eine nur schwache Salzbasis ist, so verhält es sich gegen starke Säuren gewissermassen als Säure. Daher rührt es,

dass der in den Auflösungen der gewöhnlichen Chromoxydsalze durch kaustisches Kali erhaltene Niederschlag von Chromoxydhydrat sich in überschüssigem Kali wieder auflöst. In der Lösung ist gewissermassen ein Salz von Chromoxyd mit Kali enthalten, in welchem das Chromoxyd dieselbe Rolle spielt, wie die Thonerde in den sogenannten Aluminaten (vergl. S. 428). Das gewöhnlichste Chromerz: der Chromeisenstein, ist eine derartige Verbindung. Er ist:

Chromoxyd-Eisenoxydul: FeO, Cr_2O_3.

Chromeisenstein.

Der Chromeisenstein, ein vorzugsweise in Norwegen und Nordamerika vorkommendes Mineral, bildet gewöhnlich derbe, fettglänzende Massen von graugrüner oder auch wohl grauschwarzer Farbe, zuweilen aber reguläre Octaëder. Er ist das Material für die Darstellung der meisten Chrompräparate, da aus ihm das saure chromsaure Kali gewonnen wird, welches der Ausgangspunkt für die meisten übrigen Chrompräparate ist.

Chromsäure: CrO_3.

Eigenschaften

Die reine Chromsäure stellt prachtvoll carmoisinrothe, zuweilen sehr lange Prismen, oder ein schön rothes Krystallpulver dar, ist an der Luft sehr zerfliesslich, schmeckt sauer und ätzend, färbt die Haut braun, und löst sich in Wasser mit brauner Farbe auf. Auf manche thierische Gewebe wirkt sie schrumpfend und erhärtend, so dass davon sehr dünne Durchschnitte gemacht werden können, und sie wird deshalb in der Histologie zur Darstellung mikroskopischer Präparate angewendet. Die hervorragendste Eigenschaft der Chromsäure ist ihre eminente Unbeständigkeit, in Folge deren sie ausserordentlich leicht einen Theil ihres Sauerstoffs verliert, und sich in Chromoxyd verwandelt.

Die Chromsäure ist ein energisches Oxydationsmittel.

Bis über den Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt sie in Chromoxyd und Sauerstoff. Sie wird ferner zu Chromoxyd reducirt durch die meisten organischen Stoffe, so namentlich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Papier, weshalb sie nicht durch Papier filtrirt werden darf, — durch Zucker, Weingeist u. s. w.; leitet man in ein vollkommen trockenes abgestutztes Proberöhrchen, auf dessen Boden sich etwas vollkommen trockene Chromsäure befindet, einen Strom von trockenem Ammoniakgas, so wird sie lebhaft glühend, und verwandelt sich in Chromoxyd:

$$[2\ (CrO_3) + NH_3 = Cr_2O_3 + 3\,HO + N].$$

Die Reduction der Chromsäure durch gewisse organische Substanzen ist zuweilen von so heftiger Erhitzung begleitet, dass letztere sich entzünden (Alkohol, Aether).

Durch Chlorwasserstoffsäure wird die Chromsäure beim Erhitzen in Chromchlorid verwandelt, wobei sich gleichzeitig Chlor entwickelt:

$$2\,CrO_3 + 6\,HCl = Cr_2Cl_3 + 6\,HO + 3\,Cl.$$

Die Chromsäure ist eine starke Säure, und bildet mit Säuren die chromsauren Salze.

Man erhält die chromsauren Salze durch Zersetzung von saurem chromsaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure. Es wird hierbei saures schwefelsaures Kali gebildet, welches gelöst bleibt, während die Chromsäure sich allmählich in Krystallen ausscheidet.

Verbindungen der Chromsäure mit Basen.
Chromsaure Salze.

Chromsaure Salze.

Die chromsauren Salze sind alle roth oder gelb, zum Theil sehr schön gefärbt (daher der Name Chrom). In Wasser sind sie zum grossen Theil unlöslich, und werden meist beim Glühen zersetzt. Mit den Alkalien bildet die Chromsäure gut krystallisirte neutrale und saure den analogen schwefelsauren Verbindungen isomorphe Salze. Die neutralen chromsauren Alkalien sind schön gelb, die sauren prächtig orangeroth gefärbt, dieselben Färbungen zeigen ihre Lösungen. Die chromsauren Alkalien sind in Wasser löslich. In den Auflösungen der chromsauren Alkalien bewirken die meisten Metalloxyde sehr charakteristische Niederschläge von unlöslichen chromsauren Salzen. Essigsaures Bleioxyd einen schön gelben von chromsaurem Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd einen dunkelrothen von chromsaurem Silberoxyd, Quecksilberoxydsalze endlich einen hellrothen von chromsaurem Quecksilberoxyd, Barytsalze ebenfalls einen gelben von chromsaurem Baryt, und Wismuthoxydsalze einen solchen von chromsaurem Wismuthoxyd.

Durch reducirende Agentien werden die Auflösungen der chromsauren Salze bei Gegenwart einer stärkeren Säure, von Schwefelsäure, zu Chromoxydsalzen reducirt, auch durch Schwefelwasserstoff erfolgt Reduction.

Von den chromsauren Salzen kommt das chromsaure Bleioxyd natürlich vor, alle übrigen werden künstlich dargestellt.

Besondere Erwähnung verdienen:

Neutrales chromsaures Kali: KO, CrO_3.

Neutrales chromsaures Kali.

Schön hellgelbe, glänzende Krystalle von derselben Form wie die des neutralen schwefelsauren Kalis, in Wasser mit gelber Farbe leicht löslich. Die Lösung bläut geröthetes Lackmuspapier. Beim Erhitzen schmilzt es.

Das neutrale chromsaure Kali geht auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu seiner Lösung sogleich in das saure Salz über.

Man erhält es fabrikmässig, indem man den fein gepulverten Chromeisenstein mit Pottasche und Salpeter zusammenschmilzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser auslaugt. Im Kleinen, indem man eine

Auflösung von saurem chromsaurem Kali so lange mit kohlensaurem Kali versetzt, bis sie eine hellgelbe Farbe angenommen hat.

Das neutrale chromsaure Kali ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen chromsauren Salze, und wird ausserdem in der Färberei angewendet.

Saures chromsaures Kali: $KO, 2CrO_3$.

Saures chromsaures Kali.

Dieses Salz bildet schöne dunkel-orangerothe grosse Krystalle: rechtwinklig vierseitige Tafeln und Säulen, die sich zu einem gelbrothen Pulver zerreiben lassen. Es schmilzt leicht ohne sich zu zersetzen, schmeckt bitterlich-metallisch, röthet Lackmus, und löst sich in Wasser mit gelbrother Farbe auf. Aus einer heissgesättigten Lösung des Salzes fällt Schwefelsäure die Chromsäure; mit Schwefelsäure erhitzt, zerfällt es in schwefelsaures Chromoxyd-Kali, Wasser und Sauerstoffgas. Hierauf beruht eine Methode der Darstellung des Sauerstoffgases. Durch schweflige Säure und durch Schwefelwasserstoff wird es theilweise zu Chromoxyd reducirt, mit Schwefelsäure und Weingeist vermischt gibt es Chromalaun.

Das saure chromsaure Kali erhält man, indem man die Auflösung des neutralen Salzes mit Salpetersäure ansäuert und abdampft. Es ist in der Technik zur Herstellung mehrerer wichtiger gelber und rother Farben, in der Medicin als Heilmittel, und in der Mikroskopie zur Präparation mikroskopischer Objecte angewandt.

Chromsaures Ammoniumoxyd.

Chromsaures Ammoniak.

Es gibt ein neutrales und ein saures Salz. Ersteres bildet gelbe, letzteres granatrothe Krystalle. Das saure chromsaure Ammoniumoxyd verwandelt sich beim Erhitzen unter heftigem Erglühen in Chromoxyd.

Chromsaurer Baryt: BaO, CrO_3,

Chromsaurer Baryt.

wird durch Fällung von chromsaurem Kali mit einem löslichen Barytsalz erhalten, stellt ein hellgelbes, in Wasser unlösliches Pulver dar, und kommt als gelbe Farbe zuweilen unter dem Namen gelber Ultramarin in den Handel.

Chromsaures Bleioxyd: PbO, CrO_3.

Chromsaures Bleioxyd. Rothbleierz.

Das chromsaure Bleioxyd bildet das Rothbleierz, eines der selteneren Bleierze, und stellt als solches entweder sehr schön gelbrothe Krystalle des klinorhombischen Systems, oder derbe körnige Massen dar.

Künstlich durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit saurem chromsaurem Kali dargestellt, ist es ein sehr schön gelbes, schweres,

in Wasser unlösliches Pulver, welches als die schönste gelbe Malerfarbe unter dem Namen Chromgelb oder Königsgelb bekannt ist. Beim Erhitzen schmilzt das chromsaure Bleioxyd ohne Zersetzung, und erstarrt nach dem Erkalten zu einer braunrothen, strahligen Masse, welche sich zu einem braunrothen Pulver zerreiben lässt. Dergleichen geschmolzenes chromsaures Bleioxyd findet zur Analyse organischer Körper: zur sogenannten Elementaranalyse, Anwendung.

Auch ein basisch-chromsaures Bleioxyd: $2\,PbO, CrO_3$, existirt Es ist zinnoberroth, wird beim Glühen schwarz, und nimmt beim Erkalten eine prächtig rothe Farbe an. Man erhält es am besten durch Schmelzen des neutralen chromsauren Bleioxyds mit Salpeter. Es findet unter dem Namen Chromroth ebenfalls als Malerfarbe Anwendung.

Verbindungen des Chroms mit Salzbildnern.

Hier sind zunächst nur die Verbindungen des Chroms mit Chlor zu erwähnen. Sie sind:

$Cr\,Cl$ = Chromchlorür.
$Cr_2\,Cl_3$ = Chromchlorid.

Eine der Chromsäure proportionale Verbindung konnte bisher noch nicht dargestellt werden.

Chromchlorür. Das Chromchlorür ist sehr wenig beständig, weiss und in Wasser mit blauer Farbe löslich. Man erhält es durch Glühen von Chromchlorid in Wasserstoffgas.

Chromchlorid: $Cr_2\,Cl_3$.

Chromchlorid. In Auflösung erhält man das Chromchlorid durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Salzsäure. Die grüne Lösung verhält sich wie ein Chromoxydsalz. Abgedampft, hinterlässt es eine grüne zerfliessliche Masse: wasserhaltiges Chromchlorid: $Cr_2\,Cl_3 + 9$ aq.

Wenn man ein inniges Gemenge von Chromoxyd und Kohle in Chlorgas glüht, so erhält man ebenfalls Chromchlorid in Gestalt prächtiger pfirsichblüthrother glänzender Blätter und Krystallschuppen. Das so erhaltene Chromchlorid ist in Wasser unlöslich, löst sich aber darin auf Zusatz einer Spur Chromchlorür sogleich unter lebhafter Erwärmung zu einer grünen Flüssigkeit auf.

Chlorchromsäure: $CrO_2\,Cl$ oder $Cr\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\}$.

Chlorchromsäure. Diese merkwürdige Verbindung erhält man durch Destillation eines zusammengeschmolzenen Gemenges von Kochsalz und neutralem chromsaurem Kali mit Schwefelsäure.

Sie stellt eine blutrothe, bei 120°C. siedende und an der Luft dicke, erstickende gelbrothe Dämpfe ausstossende Flüssigkeit dar. Mit Wasser zersetzt sie sich in Chromsäure und Salzsäure, durch ein glühendes Rohr geleitet, zerfällt sie in Chlor, Sauerstoff und Chromoxyd. Mit Alkohol zusammengebracht, entzündet sie letztern.

Diese Verbindung, eine wirkliche Säure, bildet Salze. So erhält man das Kalisalz in grossen orangegelben Krystallen durch Erhitzen einer Auflösung von saurem chromsaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure. Dieses Salz kann betrachtet werden als saures chromsaures Kali, in welchem 1 Aequivalent Chromsäure durch Chlorchromsäure ersetzt ist: $KO, CrO_3 . CrO_2Cl$, und die Chlorchromsäure selbst als Chromsäure, in der 1 Aeq. Sauerstoff durch Chlor vertreten ist.

Die übrigen Verbindungen des Chroms mit Salzbildnern, so das Chromsuperfluorid: $CrFl_3$, die mit Schwefel und Stickstoff, bieten für unsern Zweck kein besonderes Interesse dar.

Eine krystallisirte Verbindung von Chrom mit Aluminium erhält man durch Glühen von Chromchlorid mit Aluminium, oder durch Einwirkung von Chromkalium-Chromchlorid auf Aluminium bei hoher Temperatur. Die Krystalle dieser Legirung sind zinnweiss, sehr schwer schmelzbar und luftbeständig.

Ueber einige mit der Lehre von den Aequivalenten im Zusammenhange stehende Gesetzmässigkeiten.

Specifisches Volumen.

Wir haben bereits weiter oben erörtert, dass Gase sich nicht allein nach bestimmten Gewichts-, sondern auch nach bestimmten und einfachen Raum-Verhältnissen chemisch vereinigen.

Da ein bestimmtes Volumen eines Körpers unter gleichen Verhältnissen immer einem bestimmten Gewichte desselben entspricht, und die Gewichte der sich verbindenden Körper unveränderliche sind, so folgt, dass die Volumina der sich verbindenden Gase in nächster Beziehung zu ihren Aequivalenten stehen, und dass sie entweder mit diesen zusammenfallen, oder zu ihnen ein einfaches Verhältniss zeigen müssen.

Die Gewichte gleicher Volumina verschiedener Gase sind ihre specifischen Gewichte. Die specifischen Gewichte der Gase drücken sonach die relativen Gewichtsmengen aus, in welchen ihre chemische Vereinigung erfolgt. Sie fallen mit den Aequivalenten zusammen, wenn die Volumina der sich vereinigenden Gase gleich gross sind, sie stehen in einem einfachen Verhältnisse dazu, wenn die Volumina der sich verbindenden Gase verschieden sind.

Wenn wir diese Volumina auf jene Gewichtsmengen der Gase beziehen, welche wir ihre Aequivalente nennen, indem wir dabei das Volumen von einem Aequivalent Sauerstoff, oder 8 Gewichtstheilen dessel-

ben = 1 setzen, so erhalten wir die Aequivalentvolumina, d. h. Zahlen, welche das Volumenverhältniss der einem Aequivalente der Körper entsprechenden Gewichtsmenge derselben ausdrücken. Das Aequivalentvolumen des Phosphors z. B. ist = 1 Volumen, d. h. 31 Gewichtstheile Phosphordampf nehmen denselben Raum ein, wie 8 Gewichtstheile Sauerstoffgas, — das des Wasserstoffs ist = 2 Vol. — 1 Gewichtstheil Wasserstoffgas nimmt einen doppelt so grossen Raum ein, wie 8 Gewichtstheile Sauerstoff, — das Aequivalentvolumen des Chlors ist = 2 Vol., jenes des Ammoniaks = 4 Vol., d. h. der Raum, welchen 1 Aeq. Chlor, 1 Aeq. Ammoniak einnimmt, ist doppelt oder resp. viermal so gross, wie jener eines Aequivalents Sauerstoff, u. s. w.

Wir haben im Verlaufe dieses Werkes den Begriff von Aequivalentvolumen an Beispielen genügend erläutert. Die relativen Räume, welche äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Körper in Gas- oder Dampfgestalt einnehmen, stehen in der Regel in einem einfachen Verhältnisse zu einander. Einen Ausdruck für dieses Verhältniss erhält man, wenn man von einer Einheit, dem Sauerstoffe, ausgeht, aber auch, wenn man ermittelt, wie oft das specifische Gewicht der Körper in ihrem Aequivalente enthalten ist, wenn man sonach mit dem specifischen Gewichte in die Aequivalentgewichte dividirt. Der Quotient drückt das relative Volumen der Aequivalente der Körper aus. Dieser Quotient ist das specifische Volumen oder Atomvolumen. So ergibt sich z. B.

Specifisches Volumen oder Atomvolumen.

Substanz.	Formel.	Aequivalent-Gewicht.	Specifisches Gewicht. Luft = 1.	Specifisches Volumen.
Schwefel	S	16	6,639	2,41
Sauerstoff	O	8	1,106	7,22
Phosphor	P	31	4,294	7,22
Arsen	As	75	10,388	7,22
Wasserstoff	H	1	0,0693	14,44
Stickstoff	N	14	0,969	14,44
Chlor	Cl	35,5	2,458	14,44
Brom	Br	80	5,540	14,44
Jod	J	12,7	8,802	14.44
Wasser	HO	9	0,623	14,44
Kohlensäure	CO_2	22	1,524	14,44
Ammoniak	NH_3	17	0,589	28,88
Stickoxyd	NO_2	30	1,039	28,88
Salzsäure	HCl	36,5	1,264	28,88

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Substanzen im gasförmigen Zustande entweder gleich grosse

Räume erfüllen, oder solche, die unter sich in einfachen Verhältnissen stehen. Die Räume, welche äquivalente Gewichtsmengen von Sauerstoff, Phosphor und Arsen erfüllen, sind gleich gross, jene des Wasserstoffs, Chlors u. s. w. doppelt so gross wie diese, jene des Ammoniaks, der Salzsäure etc. viermal so gross, der Raum endlich, welchen äquivalente Mengen von Schwefeldampf und Sauerstoff einnehmen, verhält sich wie 7,22 : 2,41, oder was dasselbe ist, wie 1 : $^1/_3$.

Es ist sonach nur ein anderer Ausdruck derselben Thastache, wenn ich sage, das Aequivalentvolumen des Sauerstoffs sei 1 Vol., das des Schwefels $^1/_3$ Vol., das des Wasserstoffs 2, das des Ammoniaks 4 Vol.

Der Unterschied von Aequivalentvolumen und specifischem Volumen besteht hier sonach nur darin, dass sich Aequivalentvolumen auf eine Einheit: 1 Vol. (8 Gewichtstheile Sauerstoff) bezieht, während die specifischen Volumina die Quotienten aus den specifischen Gewichten in das Aequivalentgewicht sind.

Unterschied zwischen Aequivalentvolumen und specifischem Volumen.

So wie man den relativen Raum äquivalenter Gewichtsmengen gasförmiger Körper dadurch ermittelt, dass man mit dem specifischen Gewichte derselben in ihr Aequivalentgewicht dividirt, so muss man auch den relativen Raum äquivalenter Gewichtsmengen fester und flüssiger Körper auf die gleiche Weise ermitteln können. Da auch bei diesen gleiche Gewichtsmengen unter gleichen Verhältnissen bestimmte sich gleich bleibende Räume einnehmen müssen, so müssen auch hier die Verbindungen in constanten Raumverhältnissen erfolgen.

Der Quotient, welchen man erhält, wenn man in das Aequivalentgewicht fester und flüssiger Körper mit ihrem specifischen Gewichte dividirt, heisst ihr specifisches Volumen. Er drückt die relativen Räume aus, welche äquivalente Mengen derselben in Verbindungen einnehmen, oder in welchen sie sich in Verbindungen vertreten. Auf diese Weise erhält man beispielsweise folgende Resultate:

Substanz.	Aequivalent-Gewicht.	Specifisches Gewicht	Specifisches Volumen.
Schwefel	16	1,96	8,16
Selen	39,3	4,80	8,18
Eisen	28	7,70	3,63
Mangan	27,6	8,0	3,45
Nickel	29	8,8	3,30
Kobalt	30	8,5	3,53
Chrom	26,2	6,8	3,85
Kupfer	31,7	8,96	3,53
Silber	108	10,57	10,21
Gold	196	19,34	10,13
Liquides Chlor	35,5	1,38	25,7
Brom	80	2,97	26,8
Jod	127	4,95	25,6
Iridium	98,6	21,8	4,5
Palladium	53	11,8	4,5
Platin	99	21,53	4,5
Rhodium	52	11,2	4,6
Molybdän	46	8,64	5,3
Wolfram	92	17,22	5,3

Wie man sieht, sind die den Aequivalenten fester und flüssiger Körper entsprechenden Raumverhältnisse keine so einfachen, wie jene bei den gasförmigen; auch stehen sie keineswegs in einfachen Beziehungen zu einander, wobei allerdings zu bemerken ist, dass bei den festen und flüssigen Körpern die specifischen Gewichte nicht unter gleichen Umständen (Temperatur und Druck) ermittelt sind, doch ergibt sich auch hier die Gesetzmässigkeit, dass:

Chemisch einander ähnliche und isomorphe Körper zeigen häufig ein gleiches oder nahezu gleiches specifisches Volumen.

solche feste oder flüssige Stoffe, welche in chemischer Beziehung einander ähnlich, welche isomorph sind, oder welche als entsprechende Elemente in isomorphe Verbindungen eingehen, häufig ein gleiches oder annähernd gleiches specifisches Volumen zeigen.

Auch isomorphe Verbindungen besitzen ein annähernd gleiches specifisches Volumen. So haben z. B. gleiche tesserale Krystallgestalt und annähernd gleiches specifisches Volumen die Verbindungen:

Digitized by Google

Formel.	Aequivalent-Gewicht.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volumen.
MgO, Al_2O_3	71,4	3,45	20,7
ZnO, Al_2O_3	92,0	4,58	20,1
$MgO, SO_3 + 7$ aq.	123	1,751	70,2
$ZnO, SO_3 + 7$ aq.	143,6	2,036	70,5

Mit Zugrundlegung der specifischen Volumina, gas- oder dampfförmiger Körper kann man ihr specifisches Gewicht berechnen.

Die Theorie der specifischen Volume ist von grosser Bedeutung, namentlich auch für die organische Chemie. Da das specifische Volumen der Quotient ist aus dem specifischen Gewichte in das Aequivalentgewicht, so kann bei gasförmigen oder dampfförmigen Körpern, wenn ihr Aequivalent genau bekannt ist, für ihre specifischen Gewichte aus dem specifischen Volumen eine Controle abgeleitet werden. Man kann nämlich die specifischen Gewichte genau berechnen. Man erhält nämlich theoretisch das specifische Gewicht, wenn man mit dem specifischen Volumen in das Aequivalentgewicht dividirt. Z. B. das specifische Gewicht des Jodwasserstoffs wurde = 4,40 gefunden. Der Quotient aus diesem specifischen Gewichte in das Aequivalentgewicht, $\frac{128}{4,40} = 29,1$, die Zahl, die einem Aequivalentvolumen = 4 Volumen entspricht, ist 28,88. Das Aequivalentvolumen des Jodwasserstoffs ist daher = 4 Volumina, da die Zahl 29,1 mit 28,88 sehr nahe übereinstimmt. Das wahre specifische Gewicht des Jodwasserstoffgases wird daher $\frac{128}{28,88} = 4,436$ sein.

Beziehung der specifischen Wärme zu den Aequivalenten.

Wir haben S. 71 Wärmecapacität oder specifische Wärme der Körper die relativen Wärmemengen genannt, welche die Gewichtseinheit dieser Körper braucht, um ihre Temperatur von 0° bis 100°C., oder um einen Grad zu erhöhen.

Die specifischen Wärmen fester Elemente verhalten sich ihren Aequivalenten meist umgekehrt proportional.

Vergleicht man die specifische Wärme der festen einfachen Stoffe mit ihren Aequivalentgewichten, so findet man sehr häufig, aber nicht immer,

dass die specifischen Wärmen sich zu den Aequivalenten umgekehrt proportional verhalten, dass sonach mit anderen Worten die specifische Wärme eines festen Elementes um so kleiner ist, je grösser sein Aequivalent und umgekehrt. Verhält sich dieses so, so muss das Product aus dem Aequivalentgewichte und der specifischen Wärme dieser Elemente gleich oder annähernd gleich sein.

Setzt man die Menge Wärme, welche ein Gewichtstheil Wasser braucht, um um 1° C. erwärmt zu werden, = 1, so ist die zu gleicher Erwärmung für 1 Gewichtstheil Blei nöthige Wärmemenge 0,0314
für Schwefel 0,2026
„ Selen 0,0762.

Wenn nun 1 Gewichtstheil dieser Elemente die angegebenen Mengen Wärme nöthig hat, so ermittelt man die Wärmemengen, welche das Aequivalent dieser Körper erfordert, um gleich erwärmt zu werden, durch folgende Ansätze:

$$\begin{array}{lllll} 1 & : & 0{,}0314 & = & 103{,}7 : x = 3{,}26 \\ \text{Blei} & & \text{specif. Wärme} & & \text{Aeq.} \\ 1 & : & 0{,}2026 & = & 16 : x = 2{,}34 \\ \text{Schwefel} & & \text{specif. Wärme} & & \text{Aeq.} \\ 1 & : & 0{,}0762 & = & 39{,}5 : x = 3{,}01. \\ \text{Selen} & & \text{specif. Wärme} & & \text{Aeq.} \end{array}$$

Man erhält sonach die Wärmemengen, welche nöthig sind, um äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Substanzen um gleich viele Grade zu erwärmen, durch Multiplication der Aequivalente mit der specifischen Wärme.

Die Wärme, welche äquivalente Gewichtsmengen der verschiedenen Elemente nöthig haben, um um gleich viel Grade erwärmt zu werden, ist annähernd gleich oder zeigt ein einfaches Verhältniss.

Hierbei zeigt es sich nun, dass die Wärmemengen, welche äquivalente Gewichtsmengen verschiedener fester Elemente zur Erwärmung um 1° C. nöthig haben, bei vielen solchen Elementen annähernd gleich sind, oder was dasselbe ist, dass sich ihre specifischen Wärmen ihren Aequivalenten umgekehrt proportional verhalten.

Das Product aus ihrer specifischen Wärme und ihrem Aequivalente ist sonach annähernd gleich. Dieses trifft unter anderen zu bei obigen Elementen und den nachstehenden:

Substanz.	Specifische Wärme.	Aequivalentgewicht.	Product aus beiden.
Aluminium	0,2143	13,7	2,94
Eisen	0,1138	28	3,19
Kobalt	0,1070	30	3,21
Nickel	0,1086	29	3,14
Kupfer	0,0952	31,5	3,02
Zink	0,0956	32,5	3,12
Palladium	0,0593	53	3,14
Kadmium	0,0567	56	3,18
Zinn	0,0562	58	3,26
Tellur	0,0474	64	3,03
Platin	0,0324	99	3,20

Es trifft aber wieder nicht zu bei nachstehenden:

Digitized by Google

Substanz.	Specifische Wärme.	Aequivalent-Gewicht.	Product aus beiden.
Phosphor	0,1887	31	5,85
Arsen	0,0814	75	6,10
Silber	0,0570	108	6,16
Jod	0,0541	127	6,88
Antimon	0,0508	120,3	6,11
Gold	0,0324	196	6,35
Wismuth	0,0308	208	6,41

Man sieht, das Product ist hier ein anderes, wie in den obigen Beispielen. Betrachtet man es aber näher, so findet man, dass es fast genau doppelt so gross ist, oder mit anderen Worten, dass die Wärme, welche äquivalente Gewichtsmengen der letzteren Elemente brauchen, um um eine gleiche Anzahl Grade erwärmt zu werden, doppelt so gross ist. Also auch hier zeigt sich trotz der Abweichung eine gewisse Regelmässigkeit und ein einfaches Verhältniss.

Thermische Aequivalente.

Auf diese Regelmässigkeit gestützt, hat man thermische Aequivalente diejenigen Gewichtsmengen fester einfacher Stoffe genannt, welche bei der Erwärmung um dieselbe Anzahl Grade gleichviel Wärme aufnehmen. In der weiter oben angeführten Tabelle fallen die chemischen Aequivalente mit den thermischen genau zusammen, das Product aus specifischem Gewicht und specifischer Wärme ist bei ihnen gleich. In der letzten Tabelle aber fallen sie nicht zusammen, sie stehen aber dazu in einem einfachen Verhältniss; da nämlich die chemischen Aequivalente der hier genannten Körper doppelt so viel Wärme aufnehmen, so wird die halbe Gewichtsmenge ihres Aequivalents: ein halbes Aequivalent derselben, so viel Wärme aufnehmen, als wie bei den übrigen Elementen ein ganzes Aequivalent, oder ihre thermischen Aequivalente werden halb so gross sein, wie ihre chemischen.

Man kann dies auch allgemein so ausdrücken: Chemisch äquivalente Gewichtsmengen der Elemente sind häufig auch thermisch äquivalente, und wo dies nicht der Fall ist, steht das chemische Aequivalentgewicht zum thermischen in einem einfachen Verhältniss. Einige Chemiker haben die thermischen Aequivalente als die bei Formeln allein gültigen einzuführen gesucht, und das Aequivalent derjenigen Elemente, welches zwei thermischen Aequivalenten entspricht, halb so gross angenommen, wie das gewöhnliche, wodurch allerdings die Uebereinstimmung mit dem thermischen Aequivalent hergestellt ist. Nach dieser Theorie wäre die Formel des Wassers H_2O, man müsste ferner für

$$AgO,\ AsO_3,\ HJ,\ BiO_3, — Ag_2O,\ As_2O_3,\ H_2J_2,\ Bi_2O_3$$

schreiben u. s. w.

Diese Art, Formeln zu schreiben, hat aber keine allgemeine Geltung erlangt.

Regelmässigkeiten der Aequivalente unter sich.

Die meisten Aequivalente sind einfache Multipla des Aequivalents des Wasserstoffs. Manche Aequivalente verhalten sich wie 1 : 1 oder wie 1 : 2.

Wenn man die Aequivalente der Elemente miteinander vergleicht, so findet man, dass sie entweder, und zwar bei weitem die meisten, einfache Multipla vom Aequivalent des Wasserstoffs sind, oder sich doch diesem Verhältnisse sehr nähern.

Eine andere Regelmässigkeit in den Aequivalentgewichten ist, dass es Elemente gibt, deren Aequivalente sich wie 1 zu 1, oder wie 1 zu 2 verhalten, sonach ein sehr einfaches Verhältniss zeigen. So ist das Aequivalent des Chlors, des Molybdäns und des Lanthans = 46, das des Osmiums und Quecksilbers = 100. So ist ferner das Aequivalent des Sauerstoffs 8, jenes des Schwefels 16, es verhalten sich demnach diese Zahlen wie 1 zu 2. Interessanter ist aber eine gewisse Regelmässigkeit gewisser Aequivalentzahlen, die sich bei den sogenannten Triaden beobachten lässt.

Triaden.

Man bemerkt nämlich bei drei einander nahe stehenden und in eine natürliche Gruppe gehörigen Elementen zuweilen, dass die Aequivalentzahl des einen annähernd das arithmetische Mittel der Aequivalente der beiden anderen Elemente ist.

Man hat solche drei Elemente Triaden genannt.

Das Aequivalent des Schwefels ist = 16
Das des Tellurs . . . . . = 64

$$\frac{80}{2} = 40 \text{ arithmetisches Mittel.}$$

Das Aequivalent des Selens ist . . . . = 39,5

Aehnliche Triaden ergeben sich bei nachstehenden Elementen:

Kalium	39	$\frac{K + Li}{2} = Na$ 22,7 statt 23,
Natrium	23	
Lithium	6,5	
Calcium	20	$\frac{Ba + Ca}{2} = Sr$ 44,3 statt 43,9,
Baryum	68,6	
Strontium	43,9	
Mangan	27,6	$\frac{Mn + Co}{2} = Fe$ 28,8 statt 28,
Eisen	28	
Kobalt	30	

Chlor	35,5	$\frac{Cl + J}{2}$	= Br 81,2 statt 80,
Brom	80		
Jod	127		
Phosphor	31	$\frac{P + Sb}{2}$	= As 75,6 statt 75.
Arsen	75		
Antimon	120,3		

Man sieht, diese Zahlen sind alle nur annähernd, demungeachtet aber sind die Verhältnisse sicherlich nicht zufällige, sondern es liegt ihnen ein noch unbekanntes allgemeines Gesetz zu Grunde. Doch ist zu bemerken, dass es Gruppen sehr nahe stehender Elemente gibt, bei welchen dieses Verhältniss durchaus nicht gegeben ist. Dieses Verhältniss zu generalisiren, wie man es zu thun versucht hat, erscheint ungerechtfertigt.

Regelmässigkeit der Abstände gewisser Aequivalentzahlen.

Die Aequivalentzahlen für die einzelnen Elemente zeigen ferner häufig eine gewisse Regelmässigkeit der Abstände, wie sich aus folgenden Beispielen ergiebt:

8	Sauerstoff
8 + 8 = 16	Schwefel
8 + 4 × 8 = 40	Selen
8 + 7 × 8 = 64	Tellur.
12	Magnesium
12 + 8 = 20	Calcium
12 + 4 × 8 = 44	Strontium
12 + 7 × 8 = 68	Baryum.

In diesen Beispielen ist die Grunddifferenzzahl 8.
In den nachstehenden ist sie 5.

6	Kohlenstoff
6 + 5 = 11	Bor
6 + 3 × 5 = 21	Silicium.

Wenn man das Aequivalent des Lithiums von 6,5 auf 7 erhöht, so ergibt sich folgende Reihe, bei der die Grunddifferenzzahl 16 ist.

7	Lithium
7 + 16 = 23	Natrium
7 + 2 × 16 = 39	Kalium.

In der nachstehenden Reihe ist die Grunddifferenzzahl 20.

26	Chrom
26 + 20 = 46	Molybdän
26 + 2 × 20 = 66	Vanad.

Bestimmte Regelmässigkeiten sind ferner nicht zu verkennen in folgenden Reihen:

19 . . . . . Fluor
19 + 16,5 = 35,5 . . . . . Chlor
19 + 33 + 28 = 80 . . . . Brom
38 + 33 + 56 = 127 . . . . Jod.

14 . . . . . Stickstoff
14 + 17 = 31 . . . . . Phosphor
14 + 17 + 44 = 75 . . . . Arsen
14 + 17 + 88 = 119 (für 120) Antimon,

bei welchen zwei Grunddifferenzzahlen concurriren.

Dass diese Regelmässigkeiten zufällig sein sollten, ist um so weniger anzunehmen, als sie sich vorzüglich bei ihrer chemischen Natur nach sehr ähnlichen Stoffen finden. Vermöge dieser constanten Differenzen lassen sich die Elemente in Reihen bringen, welche vielfache Analogien mit den in eine Reihe gehörenden zusammengesetzten organischen Radicalen, die wir in der organischen Chemie kennen lernen werden, darbieten.

Elektrochemische Theorie.

Elektrochemische Theorie.

Berzelius nahm, um die Affinitätserscheinungen zu erklären, nach der von ihm entwickelten elektrochemischen Theorie an, die Anziehung ungleichartiger Körper, welche wir Affinität nennen, erfolge durch die Anziehung der den kleinsten Theilchen der Körper anhaftenden Elektricitäten. Im unverbundenen Zustande seien diese Theilchen an entgegengesetzten Stellen mit entgegengesetzten Elektricitäten, worunter eine vorherrschend, beladen. Körper, bei welchen + Elektricität vorherrscht, nannte er elektropositive, solche, bei welchen — Elektricität vorherrschend ist, elektronegative.

Der Act der chemischen Vereinigung besteht nach dieser Theorie darin, dass durch Zusammenlegung der kleinsten, entgegengesetzte Elektricitäten zeigenden Theilchen eine Ausgleichung derselben erfolgt.

Die Elektrolyse, die durch diese Theorie ganz vorzüglich erklärt werden sollte, bestände darin, dass durch die zugeführten freien Elektricitäten jedes kleinste Theilchen der Bestandtheile der Verbindung wieder in den elektrischen Zustand kommt, der ihm vor der Vereinigung eigenthümlich war, und sich an jenem Polende ausscheidet, welches die entgegengesetzte Elektricität zuführt. Jede Verbindung besteht nach der elektrochemischen Theorie aus einem elektropositiven und einem elektronegativen Bestandtheil. Ersterer ist jener, der sich am negativen, letzterer derjenige, der sich am positiven Pole bei der Elektrolyse ausscheidet.

Die Bezeichnung: elektronegative und elektropositive Bestandtheile ist das Einzige, was von der elektrochemischen Theorie noch ziemlich allgemein angenommen wird.

Atomistische Theorie.

Die Atomtheorie oder atomistische Theorie ist der durchgreifendste und consequenteste Versuch, die Erfahrungsgesetze über Affinitätswirkungen, und zunächst über die Aequivalente theoretisch zu erklären, d. h. auf einen wahren Grund zurückzuführen. Atomtheorie.

Die Unveränderlichkeit der Zusammensetzung chemischer Verbindungen, das Gesetz der multiplen Proportionen u. s. w., sind Thatsachen, aus zahlreichen Versuchen abgeleitet, und bleiben unangetastet, welche Ansicht man auch immer über die Molecularconstitution der Körper haben mag, allein gerade diese Thatsachen drängen zur Frage, warum die chemische Vereinigung nur nach bestimmten Gewichtsverhältnissen und einfachen Multiplen derselben erfolgt, was der eigentliche Grund dieser merkwürdigen Gesetzmässigkeit sei.

Die atomistische Theorie versucht diese Fragen zu beantworten, und zwar auf nachstehendem Wege.

Bereits im Eingange dieses Werkes wurde erwähnt, dass man ganz allgemein die Theilbarkeit der Körper für keine unbegränzte halte, und dass man sich die Körper aus einer Summe von kleinsten, nicht mehr weiter theilbaren Theilchen: Atomen, bestehend denke, die durch die Cohäsion zusammengehalten werden.

Die atomistische Theorie, indem sie diese theoretisch-philosophische Anschauung adoptirt, stellt nun folgende Sätze auf:

Allgemeine Sätze der atomistischen Theorie.

1. Alle einfachen Körper bestehen aus einer Summe von Atomen oder untheilbaren Molecülen, welche von Wärmesphären umgeben sind. Die Ausdehnung der Körper durch Wärme beruht nicht darauf, dass das Volumen der Atome selbst sich ändert, sondern auf einer Erweiterung der Wärmesphäre, wodurch sich natürlich die Atome mehr von einander entfernen. Entziehung von Wärme hat die entgegengesetzte Wirkung.

2. Alle Atome eines einfachen Körpers sind einander gleich, und namentlich gleich schwer, die Atome verschiedener Körper sind verschieden schwer.

3. Chemische Verbindungen oder zusammengesetzte Körper entstehen, indem unter dem Einflusse der Affinität die Atome der einfachen Körper sich aneinander lagern.

4. Durch die Aneinanderlagerung einfacher Atome durch die Affinität entstehen die zusammengesetzten Atome, oder mit anderen Worten, zusammengesetzte Körper bestehen aus zusammengesetzten Atomen. Die zusammengesetzten Atome sind mechanisch nicht theilbar, sondern nur durch Einwirkung chemischer Kräfte, sie sind ferner von einer Wärmesphäre umgeben.

5. Wie schwer ein einzelnes Atom eines Körpers sei, ist nicht wohl zu ermitteln, da es nicht darstellbar ist; man kann aber auf das Gewichtsverhältniss ungleichartiger Atome schliessen, wenn man das Ge-

Digitized by Google

wichtsverhältniss kennt, in welchem sich Ansammlungen solcher Atome mit einander chemisch vereinigen; da alle Atome eines Körpers einander gleich und gleich schwer sind, so wird das Gewichtsverhältniss, in welchem sich die Körper vereinigen, in nächster Beziehung zu dem relativen Gewichte der Atome derselben stehen.

6. Die relativen Gewichte der Atome der verschiedenen Stoffe werden durch die Aequivalentzahlen derselben ausgedrückt.

Folgerungen daraus.

Wenn man diese Sätze als hinreichend begründet annimmt, so erklärt die atomistische Theorie die aus der Lehre von den Aequivalenten sich ergebenden Thatsachen vollkommen.

Dass die Körper sich nur nach Aequivalenten vereinigen, ist eine natürliche Folge der Untheilbarkeit der Atome. Es vermag sich wohl ein Atom mit einem anderen Atome zu vereinigen, aber nicht $^1/_2$ oder $^1/_3$ Atom, da die Atome nicht weiter theilbar sind.

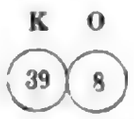
Das Gesetz der multiplen Proportionen findet in der atomistischen Theorie ebenfalls seine ganz natürliche Erklärung.

Es kann sich nämlich:

1	Atom	A	an 1	Atom	B
1	„	A	„ 2	„	B
1	„	A	„ 3	„	B
2	„	A	„ 3	„	B

lagern, nicht aber $2^1/_2$ Atom A an $4^5/_{10}$ Atome B u. s. f. Es müssen mit anderen Worten die Gewichtszahlen einfache Multipla vom Gewichte des Atoms sein.

Da ein zusammengesetztes Atom durch Aneinanderlagerung einfacher entsteht, und ein zusammengesetztes Atom mechanisch nicht theilbar ist, so ist es klar, dass das Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers gleich der Summe der Aequivalente der Bestandtheile sein muss. Ein Atom Kali besteht, wie nachstehende Zeichnung



versinnlicht, aus einem Atom K und einem Atom O.

Es wiegt daher 47, d. h. das Atomgewicht oder Aequivalentgewicht des Kalis ist 47 u. s. w.

Die Atomgewichte und Aequivalentgewichte wären demnach gleichbedeutend, Atomgewicht und Aequivalent fielen zusammen. In der That werden diese Ausdrücke auch meist in diesem Sinne gebraucht.

Es gibt jedoch Fälle, wo ein Unterschied zwischen diesen beiden Begriffen thatsächlich zu Tage tritt, oder auf Grund gewisser aus gewissen Thatsachen sich ergebender Folgerungen von einigen Chemikern angenommen wird.

Ersteres ist z. B. der Fall bei dem Eisenoxydul und Eisenoxyd. Die Formel des Eisenoxyduls ist FeO, jene des Eisenoxydes Fe_2O_3. Es sind dies recht eigentlich die Atomgewichte dieser beiden Basen, aber

nicht ihre Aequivalentgewichte, denn unter Aequivalentgewicht versteht man bekanntlich das Gewichtsverhältniss, in welchem sich die Körper mit einander verbinden und in welchem sie sich in Verbindungen vertreten.

Aequivalentgewicht und Atomgewicht fallen nicht immer zusammen.

Das Eisenoxydul ist in seinen neutralen Salzen mit einem Aequivalent Säure verbunden, das Eisenoxyd aber mit drei. Um das Eisenoxydul im schwefelsauren Eisenoxydul durch Kali zu vertreten, ist 1 Aequivalent Kali nöthig, um das Eisenoxyd im neutralen schwefelsauren Eisenoxyd zu ersetzen, sind 3 Aequivalent Kali erforderlich, um ferner im neutralen schwefelsauren Eisenoxyd das Eisenoxyd durch Eisenoxydul zu ersetzen, wären für ein 1 Aequivalent Eisenoxyd 3 Aequivalente Eisenoxydul nöthig. Es sind demnach:

KO	47	äquivalent	FeO	36
3 KO	141	„	3 FeO	108
3 KO	141	„	1 Fe_2O_3	80

und sonach:

3 FeO	108	„	1 Fe_2O_3	80.

Um also ein Atomgewicht Eisenoxyd zu ersetzen, sind drei Atomgewichte Eisenoxydul nöthig, es können also 80 und 36 nicht äquivalent sein, sondern 80 und 108 sind äquivalent.

Dies Beispiel mag genügen, um zu zeigen, wie thatsächlich Aequivalent und Atomgewicht auseinander fallen können.

Es ergibt sich ferner ein Unterschied zwischen Atomgewicht und Aequivalent, wenn man der von einigen Chemikern auf die Volumtheorie sich stützenden Hypothese huldigt, wonach:

gleiche Volumina der einfachen Gase unter gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten.

Da 1 Volum Sauerstoff sich mit 2 Volumina Wasserstoff vereinigt, so besteht nach dieser Annahme das Wasser aus 1 Atom Sauerstoff und 2 Atomen Wasserstoff. Ein Aequivalent Wasserstoff wäre demnach = 2 Atomen, ein Aequivalent Sauerstoff = 1 Atom. Es wäre mit anderen Worten das Atomgewicht des Wasserstoffs nur halb so gross, wie sein Aequivalentgewicht. Es verbinden sich 2 Vol. Stickstoff mit 1, 2, 3, 4, 5 Vol. Sauerstoff, 2 Vol. Chlor mit 2 Vol. Wasserstoff, es wäre demnach auch das Aequivalent von N und Cl doppelt so gross, wie sein Atomgewicht, und würde 2 Atomen entsprechen. Da nun Brom, Jod, Fluor, Phosphor, Antimon, Arsen ähnliche Volumverhältnisse darbieten, so nehmen die Chemiker, die obige Hypothese vertreten, auch bei diesen Elementen das Atomgewicht nur halb so gross an, wie das Aequivalent. Wasser wäre nach der so ausgedehnten atomistischen Schreibweise H_2O, Stickoxydul N_2O, Salpetersäure N_2O_5, Salzsäure Cl_2H_2, Phosphorsäure P_2O_5 u. s. w.

Um aber diese Anschauungsweise mit der gewöhnlichen Schreibweise mehr in Uebereinstimmung zu bringen, bezeichnet man die Sym-

Digitized by Google

bole derjenigen Elemente, bei welchen 1 Aeq. = 2 Atomen, in nachstehender Weise: H, Cl, für H_2, Cl_2, N, P, As u. s. w. für N_2 P_2 As_2.

Die atomistische Theorie fasst die Wirkungen der Affinität gegenüber einer dynamischeren Anschauung mechanisch auf, indem sie die chemischen Verbindungen durch einfache Juxtaposition der Atome zu Stande kommen lässt, und annimmt, dass in ihnen die Bestandtheile als solche enthalten sind, mit allen ihren ihnen zukommenden Charakteren. Im Zinnober wäre der Schwefel und das Quecksilber als solches enthalten, im Eisenoxyd der Sauerstoff und das Eisen u. s. w.

So consequent ferner die atomistische Theorie durchgeführt erscheint, so darf man doch nicht vergessen, dass sie nicht nur auf hypothetischem Fundamente ruht, sondern auch ihre Folgesätze zum Theil mehr oder weniger hypothetischer Natur sind.

Digitized by Google

Alphabetisches Sachregister.

A.

Abdampfen 116.
Abklatsche für Holzschnitte 485.
Abtreiben 509.
Achat 268.
Acidum phosphoricum glaciale 241.
Aequivalente 52. 60.
Aequivalentabstände 578.
Aequivalentvolumen 572.
Aerolithen 436.
Aeschynit 560.
Aethiops martialis 447.
Aethiops mineralis 507.
Aetzammoniak 152.
Aetzbaryt 394.
Aetzkali 356.
Aetzkalk 401.
Aetznatron 370.
Aetzstein 356.
Aetzsublimat 504.
Affinirungsprocess 530.
Affinität 31.
Aggregatzustände 7.
Alabaster 405.
Alaun 426.
Alaunschiefer 427.
Alaunstein 426.
Albit 428.
Alfenide 455.
Algarothpulver 556.
Alkalien 353.
— caustische 353.
Alkalimetalle 353.
Alkalische Erden 393.
Allophan 425.
Allotropie 71.
Aluminate 429.
Aluminit 424.
Aluminium 420.
Aluminiumlegirungen 430.
Aluminiumoxyd 421.
Aluminiumoxydhydrat 423.
Aluminiumoxydsalze 423.
Amalgame 508.
Amalgamationsverfahren 510.
Amblygonit 383.
Ametalle 75.
Amethyst 268.
— orientalischer 422.
Ammoniak 152.
Ammoniakalaun 427.
Ammoniakliquor 152.
Ammoniaksalze 388.
Ammonium 384.
Ammoniumamalgam 386.
Ammoniumoxyd 386.
Ammoniumoxydhydrat 387.
Ammoniumoxydsalze 388.
Ammoniumoxyd, kohlensaures 389.
— phosphorsaures 390.
— salpetersaures 390.
— schwefelsaures 389.
Ammoniumplatinchlorid 524.
Ammoniumsulfhydrat 392.
Amorphie 70.
Amphotere Salze 350.
Anatas 560.
Andolusit 425.
Anhydrit 404.
Anlassen des Stahls 405.
Anthosiderit 448.
Anthracit 276.
Antimon 551.
Antimonblüthe 553.
Antimonbutter 556.
Antimonchlorür 556.
Antimonchlorid 557.
Antimonglanz 557.
Antimonium diaphoreticum 555.
Antimonkupferglanz 558.
Antimonlegirungen 559.
Antimonnickel 559.
Antimonocker 553.
Antimonoxyd 553.
Antimonoxydsalze 554.
Antimonsäure 554.
Antimonsäurehydrat 554.
Antimonsaure Salze 554.
Antimonsaures Antimonoxyd 553.
— Kali, neutrales 554.
— — saures 555.
Antimonsulfid 558.
Antimonsulfid-Schwefelnatrium 559.
Antimonsulfür 557.
Antimonwasserstoffgas 556.
Apatit 407.
Apparat von Buff zur Elektrolyse des Wassers 116.
— von Fresenius und Babo zur Ausmittelung des Arsens 550.
— gaserzeugender 293.
— von Marsh zur Ausmittelung des Arsens 547.
— von Natterer zur Verdichtung d. Kohlensäure 295.
Aqua calcis 401.

Digitized by Google

Aqua carbonata 280.
Aräometrie 28.
Argentan 455.
Arragonit 403.
Arsen 539.
Arsenige Säure 541.
Arsenigsaure Salze 548.
Arsenik 539. 541.
Arsenik-Antimon 551.
Arsenikblüthe 543.
Arsenikblumen 541.
Arsenikkies 540.
Arsenik-Kobaltkies 551.
Arseniksäure 544.
Arseniksaure Salze 544.
Arseniksulfid 550.
Arsenpersulfid 550.
Arsensäure 544.
Arsensaure Salze 544.
Arsenspiegel 546.
Arsensulfid 549.
Arsensulfür 549.
Arsenwasserstoffgas 545.
Asbest 416.
Atakamit 493.
Atmosphärendruck 143. 147.
Atmosphärische Luft 140.
Atome 7.
Atomgewicht 582. 583.
Atomistische Theorie 581.
Atomvolumen 572.
Aufbewahrung von Gasen 85.
Auflösung 11.
Aufsammlung von Gasen 81.
Aufschliessen 268.
Augit 416.
Auripigment 549.
Ausdehnung 14.
Ausdehnungscoëfficient für Gase 144.
Aussaigern 481.

B.

Barilla-Soda 371.
Barometer 143.
Barometerstand 144.
Baryt 394.
— caustischer 394.
Barythydrat 394.
Barytsalze 395.
Baryt, chlorsaurer 397.
— kohlensaurer 396.
— phosphorsaurer 397.
— salpetersaurer 396.
— schwefelsaurer 396.
Barytwasser 395.
Baryum 393.
Baryumoxyd 394.
Baryumoxydhydrat 394.
Baryumoxydsalze 395.
Baryumsuperoxyd 395.
Basen 90.
Basische Reaction 90.
Beinschwarz 275.
Bergblau 490.
Bergkrystall 266.
Bergmilch 403.
Berthierit 558.
Beryll 431.
Beryllerde 431.
Beryllerdehydrat 431.
Beryllerdesalze 431.
Beryllium 430.
Berylliumoxyd 431.
Beschickte Mark 516.
Bismuth 483.
Bittererde 411.
Bittererdehydrat 412.
Bittererdesalze 412.
Bittersalz 413.
Bitterspath 415.
Bitterwasser 413.
Blättertellur 532.
Blattgold, ächtes 533.
— unächtes 533.
Blei 472.
Bleiarbeit 509.
Bleiasche 472.
Bleibaum 475.
Bleichkalk 405.
Bleiglätte 475.
Bleiglanz 480.
Bleiglas 477.
Bleihyperoxyd 478.
Bleikolik 476.
Bleilegirungen 481.
Bleioxyd 475.
Bleioxyd-Chlorblei 479.
Bleioxydhydrat 475.
Bleioxyd-Kalk 478.
Bleioxydsalze 475.
Bleioxyd, kieselsaures 477.
— kohlensaures 476.
— phosphorsaures 477.
— salpetersaures 477.
— schwefelsaures 476.
Bleisäure 479.
Bleischrote 551.
Bleisesquioxyd 478.
Bleistein 474.
Bleisuboxyd 474.
Bleisuperoxyd 478.
Bleivitriol 476.
Bleiweiss 476.
Blende 471.
Bohnerz 446.
Bor 259.
Borax 378.
Borsäure 260.
Borsaure Salze 347.
Borstickstoff 262.
Boulangerit 558.
Bournonit 558.
Bouteillenglas 418.
Braunbleierz 477.
Brauneisenocker 443.
Brauneisenstein 443.
Brauner Glaskopf 443.
Braunit 463.
Braunkohle 275.
Braunschweiger Grün 493.
Braunstein 464.
Brausepulver 373.
Brennstahl 436.
Britanniametall 495.
Brom 219.
Bromblei 480.
Bromchlorid 223.
Bromkalium 365.
Brommagnesium 417.
Brommetalle 334.
Bromnatrium 381.
Bromsäure 222.
Bromsaure Salze 347.
Bromschwefel 223.
Bromselen 223.
Bromsilber 514.
Bromstickstoff 223.
Bromwasserstoff 221.
Bronce zu Statuen 495.
Brookit 560.
Brudit 412.
Buchdruckerlettern 481.
Buntkupfererz 494.
Butyrum Antimonii 556.

C.

Calcium 400.
Calciumoxyd 401.
Calciumoxydhydrat 401.
Calciumoxydsalze 402.
Calciumsulfhydrat 409.
Calciumsulfurete 409.
Calciumsuperoxyd 402.
Calomel 503.
Caput mortuum 442.
Casseler Gelb 479.
Cement 402.
Cementkupfer 491.
Cementstahl 436.
Cementwasser 491.
Cerit 432.
Ceroxyde 432.
Cerium 432.
Chalcedon 268.
Chamäleon, mineralisches 466.
Chamoisit 445.
Chiastolith 425.
Chilisalpeter 375.
Chloraluminium 429.
Chlorammonium 391.

Digitized by Google

Chlorarsen 547.
Chlorbaryum 397.
Chlorblei 479.
Chlorbor 263.
Chlorcalcium 407.
Chlorchromsäure 570.
Chlorchromsaures Kali 571.
Chloreisen 448.
Chlorhydrat 189.
Chlorige Säure 209.
Chlorkalium 365.
Chlorkalk 405.
Chlorkobalt 458.
Chlorkohlenstoff 311.
Chlorkupfer 493.
Chlorlithium 384.
Chlormagnesium 416.
Chlormangan 466.
Chlormetalle 826. 833.
Chlornatrium 379.
Chlornickel 454.
Chlorpalladium 526.
Chlorplatin 523.
Chlorplatinammonium 525.
Chlorplatinkalium 523.
Chlorquecksilber 503.
Chlorsäure 206.
Chlorsaure Salze 346.
Chlorschwefel 215.
Chlorsilber 513.
Chlorstickstoff 214.
Chlorverbindungen 197.
Chlorwasser 189.
Chlorwasserstoffsäure 197.
Chlorwismuth 484.
Chlorzink 470.
Chrom 564.
Chromalaun 566. 427.
Chromchlorid 570.
Chromchlorür 570.
Chromeisenstein 567.
Chromgelb 570.
Chromoxyd 565.
Chromoxyd-Eisenoxydul 567.
Chromoxydhydrat 565.
Chromoxyd-Kali, schwefelsaures 566.
Chromoxydsalze 566.
Chromoxydul 565.
Chromroth 570.
Chromsäure 567.
Chromsaure Salze 567.
Chromsaurer Baryt 569.
Chromsaures Ammoniak 569.
— Bleioxyd 569.
— Kali, neutrales 568.
— — saures 569.
Chromsuperfluorid 571.
Chrysoberyll 429.
Chrysolith 414.
Cinnabaris 507.
Clichés 485.
Cobaltum 540.
Cölestin 399.
Cohäsion 13.
Cokes 276.
Colcothar 442.
Columbite 561.
Constitutionswasser 342.
Contactwirkungen 39.
Coquimbit 444.
Cotunnit 479.
Crocus martis 443.
— antimonii 558.
Crownglas 418.
Cuprum ammoniacale 491.
Cyanstickstofftitan 561.

D.

Dämpfe 10.
Daguerreotypie 44.
Damascenerstahl 436.
Davy's Glühlampe 519.
Decrepitationswasser 66.
Delvauxit 445.
Destillation 12.
Destillationsapparat 115.
Dialogit 462.
Diamant 273.
Diamantspath 422.
Diaspor 423.
Didym 432.
Didymoxyd 432.
Diffusion der Gase 145.
Dimorphie 68.
Dinte, sympathetische 459.
Dioptas 492.
Disthen 425.
Dithionige Säure 168.
Dithionsäure 167.
Dolomit 415.
Doppelsalze 340.
Doppelspath, isländischer 403.
Dreifach-Schwefelarsen 549.
Drummond's Licht 108.
Ductilität 323.
Dunsthöhle 288.

E.

Eau de Javelle 363.
Eisen 433.
Eisenalaun 446.
Eisenchlorid 448.
Eisenchlorür 448.
Eisenerze 436.
Eisenglanz 442.
Eisenglimmer 442.
Eisenglimmerschiefer 448.
Eisenhammerschlag 447.
Eisenjodid 449.
Eisenjodür 449.
Eisenkies 450.
Eisenlegirungen 451.
Eisenocker 440.
Eisenoxyd 442.
Eisenoxydhydrat 443.
Eisenoxyd-Natron, pyrophosphorsaures 446.
Eisenoxydsalze 444.
Eisenoxyd, kieselsaures 445.
— phosphorsaures 445.
— salpetersaures 445.
— schwefelsaures 444.
— basisch schwefelsaures 445.
Eisenrost 443.
Eisensäuerlinge 436.
Eisensäure 447.
Eisensaures Kali 447.
Eisensalmiak 449.
Eisensinter 445.
Eisenvitriol 440.
Elektricität 45.
Elektrochemische Theorie 580.
Elektrolyse 45.
Elektrolytisches Gesetz 46.
Elemente 32.
Email 418.
Entzündungstemperatur 79.
Epsomer Salz 413.
Erbium 432.
Erden 420.
Erdmetalle 419.
Erze 328.
Eudiometrie 147.
Euklas 432.

F.

Färbungen der Flammen 305.
Fahlerze 558.
Fayalit 442.
Fayencethon 425.
Federalaun 424.
Feine Mark 516.
Feldspath 428.
Fensterglas 418.
Ferrum carbonicum 440.
— carbonicum oxydulatum 440.
— jodatum saccharatum 449.
— oxydatum hydraticum 444.
— pulveratum 438.
Feuer, heilige, von Baku 298.
Feuerstein 268.
Fibroferrit 445.
Flamme 301.
Fliegengift 540.
Fliegenstein 540.

Digitized by Google

Flintglas 418.
Flores salis ammoniaci martialis 449.
Flores Sulfuris 156.
Flores Zinci 468.
Fluor 231.
Fluoraluminium 429.
Fluorbor 264.
Fluorcalcium 408.
Fluorescenz 408.
Fluorkalium 366.
Fluormetalle 334.
Fluornatrium 381.
Fluorwasserstoff 232.
Flussmittel 408.
Flusssäure 232.
Flussspath 408.
Formelgleichung 58.
Formeln, chemische 58.
Fraueneis 405.
Frischblei 474.
Frischprocess 437.
Frischschlacke 437.
Fünffach-Schwefelantimon 558.
Fünffach-Schwefelarsen 550.

G.

Gadolinit 432.
Gahnit 429.
Galmei 469.
Galvanoplastik 332. 487.
Garkupfer 487.
Gasbeleuchtung 305.
Gase 10.
Gas, ölbildendes 299.
Gasometer 85.
Gelbbleierz 564.
Gelbeisenstein 445.
Geokronit 558.
Geschmeidigkeit 323.
Gesetz Mariotte's 145.
Gesetz der multiplen Proportionen 54.
Gewicht 20.
Gewicht, specifisches 24.
Gibbsit 423.
Giftmehl 541.
Glanzkobalt 459.
Glas 417.
Glassatz 419.
Glasur der Töferwaare 477.
Glaubersalz 373.
Glimmer 428.
Glockenmetall 495.
Glühspahn 447.
Glycium 430.
Gneiss 428.
Gold 529.
Goldchlorid 531.
Goldchlorür 531.
Goldlegirungen 532.
Goldmünzen 533.
Goldoxyd 531.
Goldoxydul 530.
Goldpurpur 532.
Goldsäure 531.
Goldschwefel 558.
Gongons 495.
Gradiren 380.
Gradirhäuser 380.
Grammgewicht 21.
Granaten 428.
Granit 428.
Graphit 274.
Graubraunsteinerz 464.
Grauspiessglanzerz 557.
Greenockit 472.
Grubenlampe 304.
Grün Rinnmanns 469.
Grünbleierz 477.
Grüneisenstein 445.
Grünspahn 486.
Grundstoffe 32.
Gusseisen 434.
Gussstahl 436.
Gyps 404.
Gypserde 405.
Gypsspath 405.
Gypsstein 404.
Gypsstuck 404.

H.

Haarkies 454.
Haarsalz 424. 413.
Hämmerbarkeit 323.
Haloide 237.
Haloidsalze 350.
Hammerschlag 435.
Harmonica, chemische 103.
Hauerit 467.
Haumannit 468.
Helvin 462.
Hepar Antimonii 558.
Hepar Sulfuris 367.
Heteroklin 462.
Heteromorphie 68.
Hirschhornsalz 389.
Hisingerit 445.
Höllenstein 512.
Hohofenbetrieb 437.
Holzkohle 275.
Hornblende 416.
Hornsilber 513.
Hüttenrauch 541.
Hundsgrotte 283.
Hyacinth 432.
Hyalosiderit 442.
Hydragyllit 423.
Hydrargyrum muriaticum mite 503.
Hydrate 112.
Hydratwasser 124.
Hydraulischer Kalk 426.

I.

Infusorienerde 268.
Iridium 527.
Iridiumoxyd 527.
Iridiumoxydul 527.
Iridiumsesquioxyd 527.
Isomorphie 69.
Itabirit 443.
Itacolumit 278.

J.

Jamesonit 558.
Jaspis 268.
Jod 224.
Jodarsen 548.
Jodblei 479.
Jodkalium 365.
Jodlösung 225.
Jodmagnesium 416.
Jodmetalle 334.
Jodnatrium 381.
Jodsäure 228.
Jodsaure Salze 347.
Jodsilber 515.
Jodstickstoff 230.
Jodtinctur 225.
Jodwasserstoff 227.
Jodzink 470.
Jungfernquecksilber 498.

K.

Kadmium 471.
Kadmiumamalgam 508.
Kadmiumoxyd 472.
Kadmiumoxydhydrat 472.
Kadmiumoxydsalze 472.
Kältemischungen 11.
Kalait 424.
Kali 356.
Kalialaun 426.
Kalihydrat 356.
Kalilauge 356.
Kalisalze 357.
Kali, chlorsaures 363.
— kieselsaures 364.
— kohlensaures 358.
— phosphorsaures 363.
— salpetersaures 360.
— schwefelsaures 359.
— unterchlorigsaures 363.
Kalium 354.
Kaliumlegirungen 368.
Kaliumoxyd 356.
Kaliumoxydhydrat 356.
Kaliumplatinchlorid 528.

Digitized by Google

Kalk 401.
Kalkbrennen 401.
Kalkerde 401.
Kalk, hydraulischer 426.
Kalklöschen 401.
Kalkmilch 402.
Kalksalze 402.
Kalk, kieselsaurer 407.
— kohlensaurer 404.
— phosphorsaurer 406.
— salpetersaurer 405.
— schwefelsaurer 404.
— unterchlorigsaurer 405.
Kalksinter 403.
Kalkspath 403.
Kalkstein 403.
Kalkwasser 401.
Kanonenmetall 495.
Kaolin 425.
Kapselthon 425.
Karat 532.
Karphosiderit 445.
Kelp 371.
Kennzeichen 64.
Kiesel 264.
Kieselerde 266.
Kieselfluorbaryum 398.
Kieselfluorkalium 366.
Kieselfluorwasserstoff 271.
Kieselguhr 268.
Kieselmalachit 492.
Kieselsäure 266.
Kieselsäurehydrat 267.
Kieselsaure Salze 347.
Kieselsinter 267.
Kieselstein 268.
Kieselzinkspath 469.
Kilbrikenit 558.
Knallgas 95.
Knallgasgebläse 107.
Knallgold 532.
Knallpulver 362.
Knallsilber 512.
Knochenmehl 406.
Kobalt 455.
Kobaltblau 457.
Kobaltbleierz 480.
Kobaltblüthe 545.
Kobaltchlorür 458.
Kobaltglanz 455.
Kobaltiaksalze 456.
Kobaltkies 455.
Kobaltoxyd 458.
Kobaltoxydul 456.
Kobaltoxydulhydrat 456.
Kobaltoxyduloxyd 458.
Kobaltoxydulsalze 456.
Kobaltoxydul, kieselsaures 457.
Kobaltoxydul, phosphorsaures 457.
Kobaltoxydul, salpetersaures 457.
Kobaltoxydul, schwefelsaures 457.
Kobaltvitriol 457.
Kochsalz 379.
Kochsalzquellen 380.
Königsgelb 570.
Königswasser 205.
Kohle 275.
Kohle, organische 275.
Kohlenchlorid 312.
Kohlenchlorür 311.
Kohlenoxyd 287.
Kohlensäure 279.
Kohlensaure Salze 347.
Kohlensesquichlorid 312.
Kohlenstoff 273.
Kohlensulfid 310.
Kohlenwasserstoffgas, leichtes 297.
Kohlenwasserstoffgas, schweres 299.
Kollyrit 425.
Korund 422.
Kreide 403.
Kryolith 421.
Krystall 65.
Krystallglas 418.
Krystallisation 65.
Krystallographie 66.
Krystallwasser 341.
Kupfer 485.
Kupferamalgam 508.
Kupferchlorid 493.
Kupferchlorür 493.
Kupferglanz 494.
Kupferglimmer 412.
Kupferhammerschlag 486.
Kupferindig 494.
Kupferjodür 494.
Kupferkies 494.
Kupferlasur 490.
Kupferlegirungen 495.
Kupfernickel 551.
Kupferoxyd 488.
Kupferoxydhydrat 489.
Kupferoxydsalze 489.
Kupferoxyd, kieselsaures 492.
— kohlensaures 489.
— phosphorsaures 492.
— salpetersaures 492.
— schwefelsaures 490.
— basisch schwefelsaures 491.
Kupferoxyd-Ammoniak, schwefelsaures 491.
Kupferoxyd-Ammoniak basisch-schwefelsaures 491.
Kupferoxydul 487.
Kupferoxydulhydrat 488.
Kupferoxydulsalze 488.
Kupfersalmiak 491.
Kupferschwärze 488.
Kupferstein 487.
Kupfervitriol 490.
Kyanisiren 505.

L.

Lac sulfuris 157. 367.
Lampe von Mitscherlich 88.
Lana philosophica 468.
Lanthan 432.
Lanthanoxyd 432.
Lapis causticus 356.
— infernalis 512.
Lasurstein 425.
Leberkies 451.
Legirungen 328.
Lepidolith 388.
Leuchtgas 305.
Libethenit 492.
Licht 43.
Licorit 442.
Limatura ferri 438.
Liquor ferri sesquichlorati 448.
Liquor ferri sesquijodati 449.
— Kali caustici 356.
— Natri caustici 370.
Lithargyrum 475.
Lithion 383.
Lithionsalze 383.
Lithion, kohlensaures 383.
— phosphorsaures 384.
— salpetersaures 384.
— schwefelsaures 384.
Lithium 381.
Lithiumoxyd 383.
Löthigkeit des Silbers 516.
Löthrohr 304.
Loth 481.
Luft, atmosphärische 140.
Luftdruck 143.
Luteokobaltsalze 456.

M.

Magisterium Bismuthi 483.
Magnesia 411.
Magnesia alba 412. 413.
— usta 411.
Magnesiahydrat 412.
Magnesia-Doppelsalze 415.
Magnesiasalze 412.
Magnesia, kieselsaure 414.
— kohlensaure 413.
— phosphorsaure 414.
— salpetersaure 414.
— schwefelsaure 413.

Digitized by Google

Magnesit 413.
Magnesitspath 413.
Magnesium 410.
Magnesiumoxyd 411.
Magnesiumsulfhydrat 417.
Magnesiumsulfuret 417.
Magnet, natürlicher 446.
Magneteisenstein 446.
Magnetkies 451.
Malachit 489.
Mandipit 479.
Mangan 460.
Manganalaun 427. 463.
Manganblende 467.
Manganchlorür 466.
Manganglanz 467.
Mangankiesel 462.
Manganoxyd 463.
Manganoxydul 461.
Manganoxydulhydrat 461.
Manganoxyduloxyd 463.
Manganoxydulsalze 461.
Manganoxydul, kieselsaures 462.
Manganoxydul, kohlensaures 462.
Manganoxydul, schwefelsaures 462.
Mangansäure 465.
Mangansaure Salze 465.
Mangansaures Kali 465.
Manganschaum 464.
Manganspath 462.
Mangansuperoxyd 464.
Mangansuperoxydhydrat 464.
Mannheimer Gold 495.
Marienglas 405.
Marmor 403.
Marsh'scher Apparat 547.
Massicot 475.
Mauersalpeter 405.
Medaillen-Bronce 495.
Meerschaum 414.
Meerwasser 114.
Mennige 474.
Mercurius praecipitatus albus 505.
Mercurius praecipitatus ruber 501.
Mercurius solubilis Hahnemanni 500.
Mercurius sublimatus corrosivus 504.
Mergel 426.
Messing 495.
Metalle, allgemeine 321.
— Eintheilung 351.
— Gewinnung 329.
— der Alkalien 353.
— der alkalischen Erden 393.
Metalle der Erden 419.
— edle 497.
— elektronegative 533.
— schwere 432.
— unedle 432.
Metalloide 75.
Metalloxyde 329.
— basische 329.
— indifferente 330.
— salzartige 330.
— saure 329.
— unbestimmte 330.
Metalloxydhydrate 330.
Metalloxyde, Reduction derselben 331.
Metallregulus 331.
Metantimonsäure 555.
Metantimonsaures Kali 555.
Metantimonsaures Natron 555.
Metaphosphorsäure 240.
Metazinnsäure 536.
Meteoreisen 436.
Metermaass 22.
Miargyrit 558.
Milchglas 418.
Mineralisches Chamäleon 466.
Mineralgrün 490.
Mineralkermes 558.
Mineralwasser 114.
Mischungsgewichte 52.
Mispickel 540.
Mörtel 402.
Mofetten 283.
Molybdän 562.
Molybdänchlorid 564.
Molybdänchlorür 564.
Molybdänglanz 562.
Molybdänoxyd 563.
Molybdänoxydul 563.
Molybdänsäure 563.
Molybdänsaure Salze 563.
Molybdänsaures Ammoniak 563.
Molybdänsaures Bleioxyd 564.
Molybdänsulfid 564.
Monothionige Säure 159.
Monothionsäure 162.
Münzfuss 516.
Münzgewicht 516.
Musivgold 539.

N.

Nadeleisenerz 443.
Näpfchenkobalt 540.
Natrium 368.
Natriumoxyd 369.
Natriumoxydhydrat 370.
Natriumplatinchlorid 524.
Natron 369.
Natron-Aetzstein 370.
Natronalaun 427.
Natronfeldspath 428.
Natronlauge 370.
Natronsalze 370.
Natron bicarbonicum 373.
— borsaures 378.
— kieselsaures 379.
— kohlensaures 371.
— metaphosphorsaures 377.
— phosphorsaures 375.
— pyrophosphorsaures 377.
— salpetersaures 375.
— schwefelsaures 373.
— unterchlorigsaures 377.
— unterschwefligsaures 374.
Natronwasserglas 379.
Neusilber 454.
Neutralisiren 339.
Neutralität 339.
Nickel 451.
Nickelantimonglanz 454.
Nickelglanz 454.
Nickellegirungen 454.
Nickelocker 453.
Nickeloxyd 453.
Nickeloxydul 452.
Nickeloxydulhydrat 452.
Nickeloxydulsalze 453.
Nickeloxydul, schwefelsaures 453.
Niobium 561.
Niobsäure 561.
Nitroverbindungen 130.
Nitrum depuratum 360.
Nomenclatur, chemische, der Sauerstoffverbindungen 89.

O.

Ockererde 426.
Oelbildendes Gas 299.
Olivenit 492.
Olivin 416.
Opal 267.
Ophit 414.
Opperment 549.
Orthit 432.
Osmium 528.
Osmium-Iridium 527.
Osmiumoxyd 529.
Osmiumoxydul 529.
Osmiumsäure 529.
Ostheolith 407.
Ouro poudre 526.
Oxydation 78.
Oxydationsstufen 78.

Digitized by Google

Oxyde 92.
Oxyde, basische 90.
— indifferente 92.
— saure 90.
Oxydul 92.
Ozon 313.
Ozonometer 314.
Ozonträger 315.
Ozon übertragende Körper 315.

P.

Packfong 455.
Palladamine 527.
Palladium 526.
Palladiumchlorid 526.
Palladiumchlorür 526.
Palladiumoxyd 526.
Palladiumoxydul 526.
Palladiumoxydulsalze 526.
Palladiumoxydul, salpetersaures 526.
Passivität des Eisens 434.
Pechblende 496.
Pentathionsäure 169.
Petalit 383.
Pfeifenthon 425.
Pharmakolith 545.
Pharmakosiderit 545.
Phenakit 431.
Phosphor 235.
Phosphorbromid 256.
Phosphorbromür 256.
Phosphorcalcium 409.
Phosphorchlorid 255.
Phosphorchlorür 254.
Phosphorescenz 408.
Phosphorige Säure 243.
Phosphorigsaure Salze 346.
Phosphorit 407.
Phosphorjodid 457.
Phosphorjodür 257.
Phosphorkalium 368.
Phosphorkupfer 495.
Phosphormetalle 327.
Phosphorocalcit 492.
Phosphoroxybromid 256.
Phosphoroxychlorid 256.
Phosphorperjodid 257.
Phosphorpersulfid 254.
Phosphorsäure 239.
Phosphorsäureanhydrid 239.
Phosphorsäurehydrat 239.
Phosphorsalz 391.
Phosphorsaure Salze 346.
Phosphorstickstoff 253.
Phosphorsulfid 254.
Phosphorsulfür 254.
Phosphorsulfuret 254.
Phosphorwasserstoffgas 249.
Phosphorwasserstoff, fester 252.
Phosphorwasserstoff, flüssiger 251.
Photographie 44.
Plagionit 558.
Plakodin 551.
Plata verte 514.
Platin 518.
Platinamin 525.
Platinbasen 524.
Platinchlorid 523.
Platinchlorür 523.
Platinerze 520.
Platingeräthschaften 521.
Platiniak 525.
Platinlegirungen 525.
Platinmohr 519.
Platinoxyd 522.
Platinoxydsalze 522.
Platinoxydul 522.
Platinoxydulsalze 522.
Platinsalmiak 524.
Platinschwamm 519.
Platinschwarz 519.
Platinsulfid 525.
Platinsulfür 525.
Pleonast 429.
Plumbocalcit 478.
Polybasit 558.
Polymorphie 68.
Porzellanerde 425.
Porzellanthon 425.
Pottasche 358.
Pseudomorphosen 461.
Psilomelan 465.
Purpureokobaltsalze 456.
Pyrochlor 432.
Pyrolusit 464.
Pyrometer 19.
Pyromorphite 477.
Pyrophor 367.
Pyrophosphorsäure 241.
Pyrophosphorsaure Salze 241. 346.

Q.

Quartation 530.
Quartscheidung 530.
Quarz 268.
Quarzsand 268.
Quecksilber 497.
Quecksilberchlorür 503.
Quecksilberchlorid 504.
Quecksilberhornerz 503.
Quecksilberjodid 506.
Quecksilberjodür 505.
Quecksilberlegirungen 508.
Quecksilberoxyd 500.
Quecksilberoxydsalze 501.
Quecksilberoxyd, salpetersaures 502.
— — basisch-schwefelsaures 502.
— schwefelsaures 502.
Quecksilberoxydul 499.
Quecksilberoxydulsalze 500.
Quecksilberoxydul, salpetersaures 500.
Quecksilberoxysulfurete 507.
Quecksilberpräcipitat, rother 500.
— weisser 505.
Quecksilbersalbe 498.
Quecksilbersubsulfuret 506.
Quecksilbersulfid 506.
Quecksilbersulfür 506.
Quecksilbersulfuret 506.
Quecksilberwanne 170.

R.

Radicale 32.
Raseneisenstein 445.
Rattengift 541.
Raumverhältnisse gasförmiger Verbindungen 62.
Rauschgelb 549.
Reaction, alkalische 91.
— neutrale 91.
— saure 91.
Reagenspapiere 91.
Realgar 549.
Regulus Antimonii 552.
Reissblei 278.
Respiration 80.
Rhodium 528.
Rhodiumchlorid 528.
Rhusma 409.
Rösten 335.
Roheisen 434.
Rohstahl 436.
Rose's Metallgemisch 485.
Roseokobaltsalze 456.
Rosettenkupfer 487.
Rost 443.
Rotharseniknickel 551.
Rothbleierz 569.
Rotheisenstein 442.
Rothgültigerze 515. 558.
Rothkupfererz 487.
Rothspiessglanzerz 558.
Rothzinkerz 468.
Rubin 422.
Russ 275.
Ruthenium 528.
Rutil 560.

O.

Sättigungscapacität 131.
Säuerlinge 283.

Digitized by Google

Säuren, allgemeine 92. 124.
— wasserfreie 124.
— Nomenclatur 92.
Sal amarum 413.
— ammoniacum 391.
— cornu cervi volatile 389.
— mirabile Glauberi 373.
Salinen 381.
Salmiak 391.
Salmiakgeist 152.
Salpeter 360.
Salpetererde 361.
Salpeterplantagen 361.
Salpetersäure 128.
— rothe rauchende 130.
Salpetersäureanhydrid 128.
Salpetersaure Salze 344.
Salpetrige Säure 139.
Salpetrigsaure Salze 345.
Salzbildner 237.
Salze 336.
— basische 338.
— neutrale 338.
— saure 338.
Salzgärten 380.
Salzsäure 197.
Salzsoolen 380.
Sandstein 268.
Saphir 422.
Sauerbrunnen 283.
Sauerstoff 75.
Sauerstoffsalze 350.
Schaumgyps 405.
Scheelit 562.
Scheidewasser 130.
Scheibenkobalt 540.
Schiesspulver 361.
Schilfglaserz 558.
Schlagende Wetter 298.
Schlippe's Salz 559.
Schmand 445.
Schmelzbarkeit 10.
Schmelzpunkt 8.
Schmiedeeisen 434.
Schminkweiss 483.
Schnellloth 539.
Schrifterz 532.
Schriftgiessermetall 559.
Schwaden, feuriger 298.
Schwarzgültigerz 558.
Schwarzkupfer 487.
Schwefel 156.
Schwefelaluminium 430.
Schwefelammonium 392.
Schwefelantimon 557.
Schwefelantimon-Schwefelnatrium 559.
Schwefelarsen 549.
Schwefelbaryum 398.
Schwefelblei 480.
Schwefelblumen 156.
Schwefelbor 262.
Schwefelcalcium 409.
Schwefelchlorid 216.
Schwefelchlorür 215.
Schwefeleisen 449.
— Einfach- 449.
— Anderthalb- 450.
— Zweifach- 450.
Schwefelgold 531.
Schwefelkadmium 472.
Schwefelkalium 366.
— Einfach- 366.
— Fünffach- 367.
Schwefelkies 450.
Schwefelkobalt 459.
Schwefelkohlenstoff 310.
Schwefelkupfer 494.
— Halb- 494.
— Einfach- 494.
Schwefelmangan 467.
Schwefelmetalle 327. 334.
Schwefelmilch 157.
Schwefelmolybdän 564.
Schwefelnickel 454.
Schwefelquellen 178.
Schwefelquecksilber 506.
— Halb- 506.
Schwefelsäure 162.
Schwefelsäureanhydrid 162.
Schwefelsäure, englische 163.
— Nordhäuser 165.
Schwefelsaure Salze 345.
Schwefelsalze 334.
Schwefelsilber 515.
Schwefelstickstoff 184.
Schwefelwasserstoff 177.
Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium 392.
Schwefelwasserstoff, Doppelt- 180.
Schwefelwismuth 485.
Schwefelzink 470.
Schwefelzinn 538.
Schweflige Säure 159.
Schwefligsaure Salze 345.
Schweissen 433.
Schwere 20.
Schwerbleierz 478.
Schwerspath 396.
Seesalz 379.
Selen 184.
Selenblei 480.
Selenchlorid 216.
Selenchlorür 215.
Selenige Säure 185.
Selenit 405.
Selenkalium 368.
Selenmetalle 327.
Selenquecksilber 508.
Selensäure 186.
Selensaure Salze 348.
Selenwasserstoff 186.
Serpentin 414.
Serpentinfels 414.
Sesquioxyde 92.
Sicherheitslampe 304.
Sieden 12.
Siedepunkt 8.
Sienische Erde 426.
Silber 508.
Silberamalgam 568.
Silberglanz 515.
Silberhornerz 513.
Silberlegirungen 515.
Silbermünzen 516.
Silberoxyd 510.
Silberoxyd-Ammoniak 512.
Silberoxydsalze 511.
Silberoxyd, kohlensaures 511.
— salpetersaures 512.
— schwefelsaures 511.
Silbersalpeter 512.
Silberschwärze 515.
Silbersuperoxyd 513.
Silicate 267.
Silicium 264.
Siliciumchlorid 270.
Siliciumchlorür 270.
Siliciumfluorid 271.
Siliciumjodür 271.
Siliciumoxyd 266.
Siliciumsäure 266.
Siliciumsaure Salze 267.
Siliciumwasserstoff 269.
Skorodit 545.
Smalte 457.
Smaragd 431.
Smirgel 422.
Soda 371.
Spatheisenstein 440.
Specifisches Gewicht 24.
Specifisches Volumen 571.
Speckstein 414.
Speerkies 450.
Speiskobalt 455.
Sphärosiderit 440.
Sphen 560.
Spiegelbeleg 539.
Spiegeleisen 434.
Spiegelfolie 539.
Spiegelmetall 495.
Spiessglanzblumen 553.
Spiessglanzglas 558.
Spiessglanzsilber 559.
Spinell 429.
Spiritus Ferri chlorati aethereus 449.
Stabeisen 434.
Stahl 434.
Stahlquellen 436.
Stalactiten 403.
Stalagmiten 403.

Stangenschwefel 156.
Stanniol 534.
Statuenbronce 539.
Status nascens 40.
Steinkohle 275.
Steinkohlenformation 278.
Steinsalz 379.
Stickstoff 119.
Stickstoffoxyd 136.
Stickstoffoxydul 138.
Stickstoffmetalle 335.
Stickstoffquecksilber 508.
Stickstofftitan 561.
Stilpnomelan 446.
Stöchiometrie 47.
Strahlkies 450.
Strass 418.
Strontian 399.
Strontianit 399.
Strontiansalze 399.
Strontian, kohlensaurer 399.
— salpetersaurer 400.
— schwefelsaurer 399.
Strontium 398.
Strontiumoxyd 399.
Strontiumsuperoxyd 399.
Stuck 404.
Sublimation 12.
Suboxyde 92.
Sudhäuser 380.
Süsserde 431.
Sulfur auratum 558.
Sulfocarbonate 311.
Sulfhydrate 349.
Sulfosalze 334.
Sumpferz 445.
Sumpfgas 297.
Superoxyde 92.
Symbole, chemische 57.
Sympathetische Dinte 459.

T.

Tafelspath 407.
Talk 414.
Talkerde 411.
Talkschiefer 414.
Tantal 561.
Tantalite 561.
Tantalsäure 561.
Tellersilber 510.
Tellur 187.
Tellurgold 532.
Tellurige Säure 188.
Tellursäure 188.
Tellurwasserstoff 188.
Tellurwismuth 485.
Temperatur, normale 145.
Tephroit 462.
Terbium 432.
Tetradymit 485.
Tetrathionsäure 169.
Theilbarkeit 6.
Thermen 114.
Thermische Aequivalente 577.
Thermometer 15.
Thierkohle 275.
Thon 425.
Thonerde 421.
Thonerdehydrat 423.
Thonerdesalze 423.
Thonerde, kieselsaure 425.
— phosphorsaure 424.
— schwefelsaure 424.
Thorerde 432.
Thorit 432.
Thorium 432.
Tinkal 378.
Tinctura nervina 449.
Titan 560.
Titanchlorid 561.
Titaneisen 560.
Titanit 560.
Titansäure 560.
Titansaure Salze 560.
Topas 430.
— orientalischer 422.
Topfstein 414.
Torfkohle 275.
Treibheerde 474.
Triaden 578.
Triphan 383.
Tryphylin 388.
Trithionsäure 169.
Trocknen 13.
— von Gasen 101.
Trona 373.
Tropfstein 403.
Türkis 424.
Turpethum minerale 502.
Turquoise, orientalische 425.
Tusche, chinesische 277.

U.

Ueberchlorsäure 207.
Ueberchlorsaure Salze 347.
Ueberjodsäure 229.
Uebermangansäure 465.
Uebermangansaure Salze 466.
Uebermangansaures Kali 466.
Ultramarin 425.
— gelber 569.
Unguentum cinereum 498.
Unterchlorige Säure 208.
Unterchlorigsaure Salze 347.
Unterchlorsäure 211.
Unterjodsäure 230.
Unterphosphorige Säure 244.
Unterphosphorigsaure Salze 346.
Untersalpetersäure 133.
Unterschwefelsäure 167.
Unterschweflige Säure 168.
Unterschwefligsaure Salze 346.
Uran 495.
Uranchlorür 496.
Urangelb 496.
Uranit 496.
Uranocker 496.
Uranoxyd 496.
Uranoxydsalze 496.
Uranoxydul 496.
Uranoxyduloxyd 496.
Uranoxydulsalze 496.
Uranpecherz 496.
Uransaure Salze 496.
Uranvitriol 496.
Urao 373.
Urkalk 403.

V.

Vanad 561.
Vanadin 561.
Vanadsäure 561.
Varec-Soda 371.
Verbindung, chemische 34.
Verbrennung 78.
Verbrennungstemperatur 79.
Verdampfen 12.
Verdichtungstemperatur 9.
Verdunstung 10.
Verdunstungskälte 10.
Vergoldung 533.
Versilberung 517.
Verwandtschaft 31.
Verwittern 342.
Verzinnen 539.
Vitriol, blauer 490.
— gemischter 491.
— grüner 441.
— weisser 469.
Vitriolöl 165.
Vitriolocker 445.
Vivianit 442.

W.

Wägbarkeit 20.
Wärme 41.
— latente 10.
— specifische 71.
Wage 20.
— hydrostatische 31.
Wahlverwandtschaft 35.
— disponirende 38.
Walkererde 426.
Wanne, pneumatische 81.
Wasser 110.
Wasserbäder 116.
Wasserblei 278.

Digitized by Google

Wasserdampf 111. 145.
Wasser, destillirtes 115.
Wasserglas 364.
Wasserkies 450.
Wassermörtel 402.
Wasserstoff 93.
Wasserstoffsäuren 98. 125.
Wasserstoffschwefel 180.
Wasserstoffsuperoxyd 117.
Wasserzersetzungsapparat 116.
Wavellit 424.
Websterit 424.
Weingeistthermometer 19.
Weissarseniknickel 551.
Weissbleierz 476.
Weissfeuer 549.
Weisssieden 516.
Weisstellurerz 532.
Wetter, schlagende 298.
Willemit 469.
Wismuth 481.
Wismuthblende 483.
Wismuthblüthe 482.
Wismuthchlorid 484.
Wismuthchlorür 484.
Wismuthglanz 485.
Wismuthlegirungen 485.
Wismuthloth 485.
Wismuthocker 482.
Wismuthoxychlorid 484.
Wismuthoxyd 482.
Wismuthoxydhydrat 482.
Wismuthoxydsalze 483.
Wismuthoxyd, salpetersaures 483.
Wismuthoxyd, basisch salpetersaures 483.
Wismuthoxydul 482.
Wismuthsäure 484.
Wismuthsaure Salze 484.
Witherit 396.
Wolfram 561.
Wolframmineral 562.
Wolframsäure 562.
Wolframsaure Salze 562.
Wolframsaures Wolframoxyd 562.
Wootz 436.
Würfelerz 545.
Würfelsalpeter 375.

X.

Xantheokobaltsalze 456.

Y.

Yttererde 432.
Ytterspath 432.
Yttrium 432.

Z.

Zaffer 459.
Zeichen, chemische 57.
Zeolithe 428.
Zerfliessliche Salze 341.
Ziegelthon 425.
Zink 467.
Zinkblende 471.
Zinkenit 558.
Zinkglas 469.
Zinklegirungen 471.
Zinkoxyd 468.
Zinkoxydhydrat 468.
Zinkoxydsalze 468.
Zinkoxyd, kieselsaures 469.
— kohlensaures 469.
— schwefelsaures 469.
Zinkoxyd-Kali, schwefelsaures 470.
Zinkspath 469.
Zinkvitriol 469.
Zinkweiss 468.
Zinn 534.
Zinnchlorid 538.
Zinnchlorür 537.
Zinnfolie 534.
Zinnkies 535. 538.
Zinnlegirungen 539.
Zinnober 507.
Zinnoxydsalze 537.
Zinnoxydul 535.
Zinnoxydhydrat 535.
Zinnoxydulsalze 535.
Zinnsäure 536.
Zinnsaure Salze 537.
Zinnsalz 538.
Zinnsesquioxyd 536.
Zinnstein 536.
Zinnsulfid 538.
Zinnsulfür 538.
Zirkon 432.
Zirkonium 432.
Zündhölzchen 238.
Zündmaschine, Döbereiner's 105.
Zweifach-Schwefelarsen 549.

Berichtigung.

S. 568, Z 3 v. o. lies: Chromsäure, statt: chromsauren Salze.

Im Verlage von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig ist erschienen:

Grundriss der Physik und Meteorologie.

Für

Lyceen, Gymnasien, Gewerbe- und Realschulen, sowie zum Selbstunterrichte,

von

Dr. Joh. Müller,

Professor der Physik und Technologie an der Universität zu Freiburg im Breisgau.

Sechste verbesserte und vermehrte Auflage.

Mit 554 in den Text eingedruckten Holzschnitten.

gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 20 Ggr.

Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik hat in fünf sich rasch folgenden Auflagen, für den Unterricht auf höheren Lehranstalten und für das tiefere Selbststudium, so ungetheilten Beifall, so weite Verbreitung gefunden, dass der Herr Verfasser von vielen Seiten angegangen wurde, einen kürzeren Grundriss für den Gebrauch an Lyceen, Gymnasien, Gewerbe-, Real- und Militärschulen, wie auch für den ersten Selbstunterricht, folgen zu lassen; dieser wird hiermit dem Publicum in sechster erweiterter und verbesserter Auflage übergeben.

Auch dieses Werk hat sich sehr bald der allgemeinsten Anerkennung und Verbreitung zu erfreuen gehabt, und zwar in und ausserhalb Deutschlands, denn es sind Uebersetzungen in englischer, schwedischer und holländischer Sprache theils erschienen, theils vorbereitet.

Der Herr Verfasser spricht sich über die Stellung seines Buches u. A. in folgender Weise aus:

„Der „Grundriss der Physik und Meteorologie" trägt die Grundgesetze der Naturlehre in möglichst allgemein verständlicher Form und in einer dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft entsprechenden Weise vor. — Soll der naturwissenschaftliche Unterricht den vollen Nutzen gewähren, welchen man von ihm zu verlangen berechtigt ist, so reicht es nicht hin, dass der Schüler die einzelnen Thatsachen und Gesetze kennen lerne; er muss auch in den Geist der inductiven Wissenschaften, der physikalischen Methode, eingeführt werden. Deshalb war es nöthig, die wichtigsten Gesetze nicht allein aufzuzählen und verständlich zu machen, sondern auch ihre Verknüpfung mit den entsprechenden Erscheinungen, ihre Ableitung aus denselben gründlich nachzuweisen. Dadurch aber, dass mit Ausschluss von Specialitäten die Fundamentalerscheinungen und die aus ihnen entwickelten Gesetze, in dem Buche mit genügender Ausführlichkeit abgehandelt werden, suchte ich diesen Grundriss nicht allein dem Bedürfniss der genannten Lehranstalten anzupassen, sondern es auch möglich zu machen, dass er jüngeren Pharmaceuten, Forstmännern, Landwirthen, Gewerbetreibenden u. s. w. als ein Buch für den ersten Unterricht genügen könne.

Ausser den Forderungen einer wissenschaftlichen Methode habe ich auch vorzugsweise die practischen Anwendungen physikalischer Kräfte berücksichtigt und namentlich den Dampfmaschinen, den elektrischen Telegraphen u. s. w. eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet."

Von mancher Seite ist der Wunsch ausgesprochen worden, es möchte den mathematischen Entwicklungen eine grössere Ausdehnung gestattet, kurz die ganze Darstellung mehr mathematischer gehalten werden. Es war jedoch nicht möglich, diesen Wünschen gerecht zu werden, ohne den Character des Buches aufzugeben und es einem Theil seines jetzigen Publikums zu entfremden. Dagegen habe ich mich entschlossen, einen mathematischen Supplementband zu unserm Grundriss auszuarbeiten, welcher bereits so weit gediehen ist, dass er wohl nächste Ostern erscheinen kann."

Wir empfehlen das vortreffliche Werk den Schulbehörden und Allen denen, welchen ein kurzer Ueberblick der Physik von Wichtigkeit ist.

Um dem Werke die weiteste Verbreitung anzubahnen und die Einführung in die Lehranstalten zu erleichtern, ist der Preis, trotz der grossen Anzahl (554) sorgsam ausgeführter Abbildungen und der nicht unbedeutenden Bereicherung des Inhaltes nicht höher als $1\frac{5}{6}$ Thlr. gestellt (für die zwei ersten Auflagen betrug er 2 Thlr.) und ist jede Buchhandlung in den Stand gesetzt, auf 6 auf einmal bezogene Exemplare ein Frei-Exemplar zu liefern.

Im Verlage von Friedrich Vieweg und Sohn, in Braunschweig ist erschienen:

Müller-Pouillet's

Lehrbuch der Physik und Meteorologie.

Zwei Bände von circa 100 Bogen gr. 8.

Mit 1460 in den Text eingedruckten Holzschnitten und dreizehn Stahlstich-Tafeln, zum Theil in Farbendruck.

Satinirtes Velinpapier. geh. Preis 7⅔ Thlr.

Fünfte umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Der Einfluss, ja die Macht, welche die Naturwissenschaften im Allgemeinen in unseren Tagen erlangt haben, die Unabweisbarkeit des Studiums der Physik im Besondern, stellt um so dringender das Bedürfniss heraus, dass diese Wissenschaft durch zweckmässige Lehrbücher einem grösseren Kreise möglichst zugänglich gemacht werde; von diesem Standpunkte ging der Verfasser bei der Bearbeitung des Werkes aus, und es gelang ihm, die Lehren der Physik in wahrhaft würdiger Weise populär und allgemein verständlich zu machen, ohne den streng wissenschaftlichen Anforderungen etwas zu vergeben.

Die rasche und ehrende Anerkennung dieses Buches wird schon seine vollgültige Empfehlung begründen; es darf aber hinzugefügt werden, dass Müller's Lehrbuch der Physik auf den meisten deutschen Universitäten und höheren technischen Lehranstalten den Vorträgen zum Grunde gelegt oder den Zuhörern zum Nachstudium empfohlen wird, und dass es die lebhafteste Theilnahme und Anerkennung unter allen denen gefunden hat, welchen das Selbstudium der Physik als Hülfswissenschaft, unentbehrlich geworden ist. — Der Mediciner, der Chemiker, der Pharmaceut, der Techniker, der Agronom, der Forst-, Berg- und Hüttenmann, der Architekt etc., kann der physikalischen Kenntnisse, jeder Gebildete kann ihrer nicht mehr entbehren.

Die äussere Ausstattung ist eine solche, welche die Bestrebungen des Verfassers unterstützt; 1460 vortrefflich ausgeführte in den Text eingedruckte Holzstiche, sowie 13 zum Theil in Farbendruck ausgeführte Stahlstich-Tafeln vermehren die Deutlichkeit und Verständlichkeit ungemein. — Der Preis ist für diese Ausstattung ein überaus billiger.

Ueber die Bewegung der Iris.

Für

Physiologen und Aerzte.

Von

Julius Budge,

Professor in Bonn.

Mit drei Tafeln Abbildungen und in den Text eingedruckten Holzschnitten.

gr. 8. Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 12 Ggr.

Diese Schrift gehört nicht allein in die Kategorie gelehrter Monographieen sondern hat auch für den denkenden Arzt eine hohe praktische Bedeutung, da in ihr ein Symptom anatomisch und functionell, in seinen Elementen, seinen Ursachen und seinen Wirkungen behandelt wird. Sie soll eine vorgefasste Meinung — den Erbfeind jeder Wissenschaft —, die der Medicin und den Kranken viel Schaden gebracht, bekämpfen helfen, und zwar durch Vorführung von Thatsachen, welche so oft und gründlich geprüft sind, dass über ihre Richtigkeit kein Zweifel waltet.

Ferner enthalten die hier niedergelegten Untersuchungen einige Andeutungen über die sogenannte Spinalirritation, ein Uebel, welches immer noch vieler Aufklärung bedarf; — auch sind die krankhaften Zustände, welche mit Pupillenveränderung vorkommen, natürlich einer gebührenden Rücksicht unterworfen worden.

Im Verlage von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig
ist erschienen:

Handbuch
der
systematischen Anatomie des Menschen.

Von

Dr. J. Henle,
Professor der Anatomie in Göttingen.

In drei Bänden.

Mit zahlreichen mehrfarbigen in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Erschienen sind bis jetzt:

Erster Band. Erste Abtheilung. **Knochenlehre.**
Royal-Octav. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 12 Ggr.

Erster Band. Zweite Abtheilung. **Bänderlehre.**
Royal-Octav. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 8 Ggr.

Erster Band. Dritte Abtheilung. **Muskellehre.**
Royal-Octav. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 8 Ggr.

Professor Henle's Handbuch der systematischen Anatomie des Menschen erscheint in drei Bänden, von denen der erste Band in drei und der dritte Band in zwei Abtheilungen zerfällt.

Die Bände und deren Abtheilungen werden enthalten:

Ersten Bandes erste Abtheilung:
Die Knochenlehre.

Ersten Bandes zweite Abtheilung:
Die Bänderlehre.

Ersten Bandes dritte Abtheilung:
Die Muskellehre.

Zweiter Band:
Die Eingeweidelehre.

Dritten Bandes erste Abtheilung:
Die Gefässlehre.

Dritten Bandes zweite Abtheilung:
Die Nervenlehre.

Es ist die Einrichtung getroffen, dass jede Abtheilung besonders paginirt und einzeln käuflich ist, während alle Bände und Abtheilungen zusammen das Ganze, das Handbuch der systematischen Anatomie des Menschen, bilden. Jede Abtheilung wird zu dem Ende auch mit doppelten Titeln, dem Gesammt- und Special-Titel, versehen sein.

Die Bände folgen sich so rasch, als es die auf die Ausstattung zu verwendende Sorgfalt erlaubt.

Auf diese Sorgfalt in der Austattung, namentlich in den zahlreichen Abbildungen, dürfen Studirende und Aerzte besonders aufmerksam gemacht werden und zwar mit Hinweisung auf den ausserordentlich billigen Preis. Mit dem Texte erwerben die Käufer zugleich einen anatomischen Atlas, der, wie schon die vorliegenden Abtheilungen zeigen, reichhaltiger ist, als irgend eins der den Studirenden für diesen Zweck zugängigen Kupferwerke. Das Henle'sche Handbuch macht für sie die Anschaffung eines besondern anatomischen Atlasses entbehrlich.

Jede Buchhandlung ist in den Stand gesetzt, auf 6 auf einmal bezogene Exemplare ein Freiexemplar bewilligen zu können.

Im Verlage von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig ist erschienen:

Handbuch der rationellen Pathologie.

Von

Dr. J. Henle,

Professor der Anatomie in Göttingen.

In zwei Bänden. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erster Band, Einleitung und allgemeiner Theil. Dritte Auflage. Zweiter Band, Specieller Theil in zwei Abtheilungen (erste Abthlng, zweite Aufl.) mit 3 Kupfertafeln. Preis des vollständigen Werkes 9 Thlr. 12 Ggr.

Grundriss der Physiologie des Menschen.

Für das erste Studium und zur Selbstbelehrung.

Von

Dr. G. Valentin,

Professor der Anatomie und Physiologie in Bern.

Vierte gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Mit 6 Tafeln in Stahlstich, einer colorirten Tafel und 619 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 4 Thlr.

Valentin's Grundriss der Physiologie giebt eine dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft entsprechende Uebersicht, wie sie das Bedürfniss der Studirenden an Universitäten und medizinisch-chirurgischen Lehranstalten sowie der Aerzte erfordert. Die Darstellung ist so gehalten, dass nicht nur dem praktischen Arzte ein Bild vom neuesten Stande der Physiologie, sondern auch dem gebildeten Laien die nöthige Belehrung gewährt wird. Physiker, Chemiker, Pharmaceuten, Lehrer an Gymnasien und Realschulen etc. etc., können in diesem Werke alle Thatsachen, die sie für ihre Zwecke brauchen, kennen lernen. Die schwierige Aufgabe, bei strenger Wissenschaftlichkeit leicht verständlich zu bleiben, und das rechte Maass in der Darstellung einzuhalten, ist von dem Verfasser mit Glück gelöst worden.

Die vierte Auflage wurde gänzlich umgearbeitet und wesentlich vermehrt. Das Streben nach grösserer Klarheit und vollständigerer Belehrung nöthigte die Anzahl der Holzstiche fast um die Hälfte zu vermehren. Was die Holzschneidekunst irgend zu leisten vermochte, wurde zu diesem Zwecke angewendet. Eine colorirte und sechs schwarze Stahlstichtafeln erläutern die feineren Verhältnisse des thierischen Körpers. Indem wir das Urtheil über die Schönheit der Ausführung derselben jedem Leser mit Zuversicht überlassen, bemerken wir nur, dass auch hier die Zahl der Abbildungen fast um die Hälfte vermehrt worden. Zugleich machen wir auf die grosse Sorgfalt in der Ausstattung, namentlich in den zahlreichen Abbildungen, die Aerzte und Studirenden aufmerksam, und zwar unter besonderer Hinweisung auf den ausserordentlich billigen Preis. Die Käufer erwerben mit dem Texte einen physiologischen Atlas, der ihnen in den meisten Fällen die Anschaffung eines besonderen Werkes der Art entbehrlich machen wird.

Handbuch

der

allgemeinen und speciellen

Arzneimittellehre

und

Receptirkunst

von

Dr. Bernhard Schuchardt,

Privatdocent der Medicin an der Universität zu Göttingen.

Royal-Octav. Satinirt. Velinpap. geh. Preis 3 Thlr. 8 Ggr.

Digitized by Google

Im Verlage von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig ist erschienen:

Die

Lehre von der Muskelbewegung.

Nach

eigenen Untersuchungen bearbeitet

von

Dr. Wilhelm Wundt,

Privatdocent der Physiologie an der Universität zu Heidelberg.

Mit 22 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Satin. Velinpap. geh.
Preis 1 Thlr 16 Ggr.

Handwörterbuch der Physiologie,

mit Rücksicht auf physiologische Pathologie, in Verbindung mit mehren Gelehrten herausgegeben

von

Dr. Rud. Wagner,

Professor in Göttingen.

Mit Kupfern und in den Text eingedruckten Holzschnitten. Vier Bände, wovon der dritte in zwei Abtheilungen, 278 Bogen grösstes Octav enthaltend Ausgegeben in 28 Lieferungen. Preis jeder Lieferung 1 Thlr.

Lehrbuch der Geburtshülfe.

Zum Gebrauche

bei academischen Vorlesungen und zu eigenem Studium.

Von

Eduard Casp. Jac. von Siebold,

Doctor der Philosophie, Medicin und Chirurgie,
Königlich Hannoverschem Hofrathe, Professor der Medicin und Geburtshülfe zu Göttingen,
Comthur des Herzogl. Sachsischen Ernestinischen Hausordens, des Königl. Preussischen rothen Adlerordens dritter Classe, des Königl. Hannoverschen Guelphenordens und des Kurfürstl. Hessischen Wilhelmsordens Ritter, der Königl. Societät der Wissenschaften zu Göttingen und anderer Gesellschaften Mitgliede.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 108 grösstentheils nach Originalzeichnungen angefertigten Holzschnitten.
Royal-8. Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 16 Ggr.

Die Bestimmung der zweiten Auflage des vorliegenden Lehrbuches ist ganz dieselbe geblieben, wie sie der Herr Verfasser seiner ersten Auflage gegeben hatte. Der mit der Geburtshülfe zuerst sich beschäftigende junge Arzt soll durch das Buch mit den Grundlehren des Faches bekannt gemacht werden: in fasslicher Weise sind diese daher auseinandergesetzt, und es ist vor Allem Sorge getragen, dass das dargebotene Material nicht in zu massenhafter Anhäufung den eigentlichen Kern der geburtshülflichen Wissenschaft umschliesse, was das Studium selbst in einer der Auffassung des praktischen Zweckes der Geburtshülfe nicht günstigen Weise erschwert. Diesem letzteren hat der Herr Verfasser überall die gebührende Rücksicht gezollt: was seit dem Erscheinen der ersten Auflage die stets weiter schreitende Forschung der Wissenschaft Neues und Erspriessliches gebracht, was dem Herrn Verfasser die eigene Erfahrung in seiner fortwährenden Beschäftigung mit dem Fache selbst ferner gelehrt, ist in dem Lehrbuche aufgenommen, so dass dasselbe im Vergleiche mit der ersten Auflage auf den Namen eines vollkommen neuen Werkes wohl Anspruch machen kann. Die demselben beigegebenen Holzschnitte, welche die erste Auflage nicht besass, in der grössten Zahl nach Originalen angefertigt, dienen zur besseren Erläuterung des Vorgetragenen, und versinnlichen dem Leser auf eine fassliche Weise die einzelnen Lehren des Faches. Wenn aber das Buch vom Herrn Verfasser zunächst zum Gebrauche bei academischen Vorlesungen bestimmt ist, so kann doch auch der mit dem Fache bereits vertraute Praktiker aus dem Werke den Standpunkt kennen lernen, welchen die Geburtshülfe als Wissenschaft in der neuesten Zeit einnimmt.

Im Verlage von Friedrich Vieweg u. Sohn in Braunschweig ist erschienen:

Das Mikroskop.

Theorie, Gebrauch, Geschichte und gegenwärtiger Zustand desselben

von

P. Harting,

Professor in Utrecht.

Deutsche Originalausgabe, vom Verfasser revidirt und vervollständigt.

Aus dem Holländischen übertragen von

Dr. Fr. Wilh. Theile,

Grossherzoglich Sächsischem Medicinalrathe.

Mit 410 in den Text eingedruckten Holzschnitten und einer Tafel in Farbendruck.

gr. 8. Satin. Velinpapier. geh. Preis 5 Thlr.

Harting's berühmtes Werk über das Mikroskop, von einem Sachkundigen wie Professor Theile übersetzt, und vom Verfasser selbst für die deutsche Bearbeitung wesentlich verbessert und vervollständigt, bedarf wohl keiner besonderen Empfehlung. Bei der ausserordentlichen Bedeutung, welche das Mikroskop für wissenschaftliche Untersuchungen sowie für die Praxis gewonnen hat, und bei der weiten Verbreitung, welche das Instrument gegenwärtig nicht blos bei Anatomen und Physiologen, sondern auch bei praktischen Aerzten, Chemikern, Botanikern, Mineralogen, Technikern und Gewerbetreibenden erlangte, wird ein den Gegenstand so erschöpfendes Werk, wie das Harting'sche, nicht verfehlen können, nach den verschiedensten Seiten hin die verdiente Anerkennung zu finden. Wenn die grossen Leistungen des Mikroskops sich auf dessen richtige Benutzung stützen, so wird die gründliche und erschöpfende Anleitung zu solcher Benutzung aus der Feder eines Mannes, der durch seine Methodik der Anfertigung mikroskopischer Präparate und durch seine mikroskopischen Forschungen als anerkannter Meister dasteht, den angehenden Mikroskopiker in den Stand setzen, sich ohne Zeitverlust auf sichere Weise an jenen Leistungen zu betheiligen, während der bereits geübte Mikroskopiker aus Harting's Erfahrungsschatze in theoretischer und in praktischer Beziehung vielfach Vortheil schöpfen wird.

Das in drei Theilen erschienene holländische Original und ein eilf Bogen starker Nachtrag vom Jahre 1858 wurden zu einem Bande vereinigt, der in folgende drei Bücher zerfällt.

1. Theorie und allgemeine Beschreibung des Mikroskops;
2. Gebrauch des Mikroskops (nebst gründlicher Anweisung zur Behandlung mikroskopischer Präparate);
3. Geschichte und gegenwärtiger Zustand des Mikroskops und der Hülfsapparate bei mikroskopischen Untersuchungen.

Zahlreiche xylographische Abbildungen (410) sind in den Text eingedruckt; nur einige farbige Darstellungen des Ganges der Lichtstrahlen, die für das erste Buch bestimmt sind, wurden auf einer besonderen Tafel zusammengestellt.

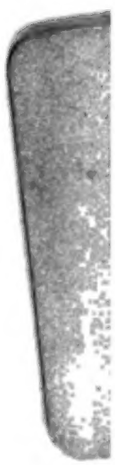
Wenn das erste und zweite Buch das Mikroskop und dessen Gebrauch in streng theoretischer und in praktischer Beziehung gleich erschöpfend schildern, wodurch den Bedürfnissen des angehenden wie des bereits vorgeschrittenen Mikroskopikers in jeglicher Beziehung Genüge geleistet wird, so enthält das dritte Buch in der anziehenden und reichen Geschichte des Mikroskops auch für den thätigsten Mikroskopiker Neues und Anregendes in reichem Maasse.

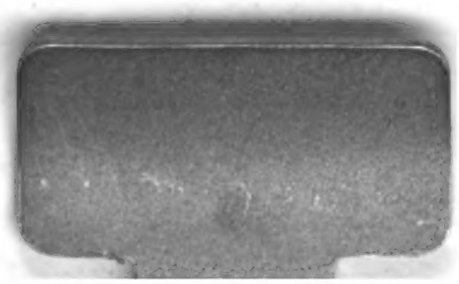
Digitized by Google

Tolezem.

Digitized by Google

Digitized by Google





Digitized by Google